ДОКЛАДЫ АН ВШ РФ
2018 июль – сентябрь № 3 (40)
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 539.2+537.226

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ КВАНТОВОЙ ТУННЕЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ПРОТОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ И ДИЭЛЕКТРИКАХ

В.А. Калытка[1], А.И. Алиферов[2], А.Д. Мехтиев[1], Т.Ю. Никонова[1]
[1] *Карагандинский государственный технический университет*
[2] *Новосибирский государственный технический университет*

Методами квазиклассической статистической теории (с помощью квантового канонического распределения Гиббса), с учетом зонной структуры квазидискретного энергетического спектра, рассчитывается усредненная по энергиям прозрачность потенциального барьера для ионов водорода (протонов), двигающихся в невозмущенном одномерном периодическом потенциальном поле параболической формы, в протонных полупроводниках и диэлектриках (ППД), при омических контактах на границах кристалла. Теоретически установлено, что параметры зонной структуры спектра энергий (ширина энергетической зоны; толщина кристалла; максимальное количество уровней энергии в изолированной потенциальной яме и др.) существенно влияют на величину статистически усредненной вероятности квантовых переходов низкотемпературных ($T < 100$ К) релаксаторов. С помощью равновесной матрицы плотности, на примере модели изолированной потенциальной ямы, обнаружено влияние энергии «нулевых» колебаний протонов (в водородной подрешетке) на квантовую проницаемость потенциального барьера, вблизи температуры абсолютного нуля. Для высокотемпературных релаксаторов ($T > 100$), характеризуемых квазинепрерывным энергетическим спектром, эти эффекты не проявляются. В туннельно-диффузионном приближении (без учета термически активируемых переходов протонов) построено нелинейное уравнение Фоккера–Планка, описывающее кинетику протонно-релаксационной поляризации в кристаллах с водородными связями (КВС), в области низких (50–100 К) и сверхнизких температур (1–10 К), в широком диапазоне напряженностей поляризующего поля (100 кВ/м – 1000 МВ/м). Предложены методы аналитического решения нелинейного кинетического уравнения квантовой туннельной поляризации. Перспективы практического применения результатов относятся к физике и технике низких температур, космическим технологиям и нанотехнологиям.

Ключевые слова: протонные полупроводники и диэлектрики (ППД); квазиклассическая статистическая теория (квантовое распределение Гиббса); статистически усредненная прозрачность потенциального барьера; зонная структура энергетического спектра протонов в ППД; квазидискретная структура энергетического спектра протонов; квантовая туннельная поляризация.

DOI: 10.17212/1727-2769-2018-3-7-25

Введение

Теоретические исследования механизмов диффузионного переноса ионов водорода (протонов) в кристаллах с водородными связями (КВС) в электрическом поле (протонная релаксация и проводимость) [1, 2] представляют в совокупности отдельное научно-исследовательское направление, сводящееся к разработке различных методов решения кинетических уравнений физико-математической модели: уравнение баланса числа частиц совместно с уравнением Пуассона [1–3]; уравнение Лиувилля совместно с уравнением Шрёдингера [4–6] и др. Аналитические решения этих уравнений при заданных начальных и граничных условиях (модели омических, блокирующих, частично блокирующих электродов и др.)

используются при численных расчетах теоретических спектров измеряемых в эксперименте величин – плотности термостимулированного тока деполяризации (ТСТД) $J_{\text{TCDP}}(T)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta(\omega;\,T)$ [1, 2].

Особый практический интерес (силовая электроника и электроэнергетика; техника высоких напряжений; космические технологии) представляют *нелинейные поляризационные процессы* в протонных полупроводниках и диэлектриках (ППД) [7, 8], проявляющиеся, по данным экспериментов [1, 2] в диапазонах: достаточно высоких температур (250–550 К) – высокотемпературная *объемно-зарядовая поляризация* [3]; азотных температур (50–100 К) – низкотемпературная *туннельная миграционная поляризация* [4, 5].

По данным теоретических исследований, *нелинейности математической модели* протонно-релаксационной поляризации в ППД существенно усиливаются в области: *сверхвысоких* температур (550–1500 К) и сильных полей (10 МВ/м – 1000 МВ/м); *сверхнизких* температур (1–10 К) и слабых полей (100 кВ/м – 1 МВ/м) [7, 8].

Строгое математическое описание *квантовых кинетических явлений* в водородной подрешетке (протонная подсистема) при поляризации КВС (или ППД) представляет прикладной научный интерес для дальнейшего развития и уточнения методов квантовой теории твердого тела применительно к разнородным элементам (МДП-структуры, сегнетоэлектрики (KDP, DKDP), водородные топливные элементы) технологических схем, работающих при низких и сверхнизких температурах.

1. Сравнительный анализ теоретических методов описания нелинейной релаксационной поляризации в диэлектриках. Постановка задачи исследования

Влияние *нелинейных свойств* уравнения Фоккера–Планка [3, 9] на механизм формирования объемно-зарядовой поляризации в диэлектриках достаточно хорошо исследовано методами квазиклассической *кинетической теории* [3, 7, 9], позволяющей уже на основной частоте переменного электрического поля ω (в бесконечном приближении теории возмущений) выявить *эффект взаимодействия релаксационных мод* [9]. Математически эти взаимодействия отражены в безразмерном малом параметре $\Xi = \dfrac{8n_0\varphi\Lambda_0\gamma}{\pi^2} < 1$ [9], который выражается через другие релаксационные параметры [9]: $\varphi = \dfrac{aq}{\varepsilon_0\varepsilon_\infty E_0}$, ε_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость кристалла, n_0 – равновесная концентрация протонов, E_0 – амплитуда напряженности гармонически изменяющегося во времени поля. Малый параметр теории возмущений $\gamma = \dfrac{\varsigma_0 W^{(1)}}{W^{(0)}}$ вычисляется с помощью параметра сравнения $\varsigma_0 = \dfrac{qE_0a}{k_{\text{B}}\text{T}} < 1$ при условии $\dfrac{W^{(1)}}{W^{(0)}} < 1$, где $W^{(0)}(T)$, $W^{(1)}(T)$ – соответственно нулевая и линейная по полю компоненты скорости вероятности перехода протона через потенциальный барьер [9]; a – постоянная решетки, q – заряд протона. Параметр $\Lambda_0 = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{\sin^2\left(\frac{\pi s}{2}\right)}{s^2\left(\frac{1}{\tau_s} + i\frac{\omega}{W^{(0)}}\right)}$ непосредственно отражает эффект взаимодействия мод, различающихся по времени релаксации τ_s [9]. В пределе, при бесконечно малых значениях параметра взаимодействия $\Xi << 1$, как показано в [9], поляризация диэлектрика (формула (19.1) в [9]) согласуется с результатами *линейной кинетической теории*, построенной авторами [2] в первом приближении по параметру γ.

Установленные в [7–9] научные положения *нелинейной кинетической теории протонной релаксации*, ее полная согласованность с линейной теорией [2] указывают на достаточно высокую степень точности физико-математической модели *высокотемпературной объемно-зарядовой поляризации* [3] в ППД. Результаты численного расчета по формулам модели [7, 9] и **перспективы** ее **практического применения** обозначены в работах [7, 8].

Аналитический аппарат квантовой теории низкотемпературной *туннельной миграционной поляризации* [2, 4, 6], с точки зрения квантово-механической строгости уравнений кинетической и статистической моделей из [4, 6], развит не на достаточно высоком уровне. Недостаток расчетной схемы в [2] состоит в громоздкости формул для плотности ТСТД [2, с. 140, 142], вычисленной при этом без учета *нелинейных эффектов* в области объемно-зарядовой поляризации в области высоких температур ($T > 250$ К). Низкотемпературные максимумы $\operatorname{tg}\delta(T)$ в КВС ($T \approx 50$–100 К) удается рассчитать пока только численными методами на основании громоздкой конечно-разностной схемы уравнения Лиувилля [6], что существенно усложняет процедуру сравнения с экспериментом. В [4, 6] не учитывается влияние зонной структуры квазидискретного энергетического спектра релаксаторов (протонов) на свойства коэффициентов квантового кинетического уравнения.

Целью данной работы является разработка методологического аппарата для квантово-механического исследования, в квазиклассическом приближении, процессов низкотемпературной *туннельной миграционной* поляризации (включая область *сверхнизких* температур (1–10 К)), с учетом *зонной структуры* энергетического спектра релаксаторов (протонов), в протонных полупроводниках и диэлектриках (ППД). Статистическое распределение протонов в ППД будем описывать с помощью матрицы плотности (статистической матрицы) [10], вычисляемой на основании *квантового канонического распределения Гиббса* [10] и из решения квантового кинетического уравнения Лиувилля, совместно с уравнением Пуассона [6]. Энергетический спектр $E_{(n,s)}^{(0)}$ и волновые функции $\psi_{(n,s)}(\vec{r})$ протонов в невозмущенных стационарных состояниях с квантовыми числами $(n,\ s)$ исследованы в [5].

2. Статистическое усреднение прозрачности потенциального барьера для протонов с зонной структурой энергетического спектра

Исследование квантовых статистических свойств протонной подсистемы (совокупность не взаимодействующих между собой протонов, локализованных на водородных связях [2]) в КВС, будем проводить в продолжении работ [4, 5] в квазиклассическом приближении, предполагая, что для невозмущенных уровней энергии $E_n^{(0)}$ протона массы m, двигающегося (с собственной круговой частотой $\omega_0 = 2\pi\nu_0$) в поле изолированной потенциальной ямы параболической формы [5], выполняется условие $E_0^{(0)} = \frac{1}{2}\hbar\omega_0 << U_0$, т. е. $m\omega_0\delta_0^2 / 4\hbar >> 1$, где ν_0 – линейная частота собственных колебаний протона; U_0 – высота потенциального барьера (энергия активации протона на водородной связи); δ_0 – ширина потенциального барьера [5].

Из-за больших значений прозрачности потенциального барьера $D\left(E_n^{(0)}\right) = e^{-2\eta_n}$, $\eta_n = \frac{\pi\delta_0\sqrt{m}\left(U_0 - E_n^{(0)}\right)}{2\hbar\sqrt{2U_0}}$ [2, 5] для низкотемпературных релаксаторов имеет место расщепление уровней энергии $E_n^{(0)}$ в энергетические зоны $E_{\upsilon(n,s)}^{(0)} = \hbar\omega_0\left(\upsilon_{(n,s)} + \frac{1}{2}\right)$, где $\upsilon_{(n,s)} = n + \frac{1}{\pi}e^{-\eta_n}\cos\left(\frac{\pi s}{N_W + 1}\right)$, $s \neq 0$, $s \neq N_W + 1$; N_W – полное количество потенциальных ям в модели одномерного периодического потенциального рельефа (поле водородных связей) $\hat{W}_{C,[H^+]}^{(0)}(x)$ [5]. Ширина n-й энергетической зоны $\Delta E_n^{(0)} = \frac{2\hbar\omega_0}{\pi}e^{-\eta_n}\cos\left(\frac{\pi}{N_W + 1}\right)$ и расстояния между соседними уровнями номера $s - 1$, s, $s + 1$ (относящимися к данной зоне) для протонов, активированных в области низкотемпературного максимума тока термостимулированной деполяризации кристаллов халькантита (94 К) и флогопита (100 К) [2], указывает на сохранение свойств квазидискретности спектра энергий $E_{\upsilon(n,s)}^{(0)}$.

В общем случае, принимая стационарные уровни энергии $E_{\upsilon(n,s)}^{(0)}$ вырожденными, с кратностью $\tilde{\Gamma}\left(E_{\upsilon(n,s)}^{(0)}\right) > 1$ запишем невозмущенную равновесную статистическую матрицу для отдельного протона [10, 11]:

$$w_{pr,\upsilon(n,s)}^{(0)}\left(E_{\upsilon(n,s)}^{(0)}\right) =$$

$$= \left[\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{s=1}^{N_W}\exp\left(-\frac{E_{\upsilon(n,s)}^{(0)}}{k_B T}\right)\tilde{\Gamma}\left(E_{\upsilon(n,s)}^{(0)}\right)\right]^{-1}\exp\left(-\frac{E_{\upsilon(n,s)}^{(0)}}{k_B T}\right). \quad (1)$$

Вероятность обнаружения частицы (протона) в стационарном состоянии, с квантовым числом $\upsilon_{(n,s)}$ равна [10, 11]

$$W_{pr,\upsilon(n,s)}^{(0)}\left(E_{\upsilon(n,s)}^{(0)}\right) = w_{pr,\upsilon(n,s)}^{(0)}\left(E_{\upsilon(n,s)}^{(0)}\right)\tilde{\Gamma}\left(E_{\upsilon(n,s)}^{(0)}\right). \quad (2.1)$$

Равновесная матрица плотности для протонного ансамбля (протонной подсистемы) принимает вид [5]

$$\rho^{(0)}_{pr,\upsilon_{(n,s)}}\left(E^{(0)}_{\upsilon_{(n,s)}}\right)=N_{pr,F}\,w^{(0)}_{pr,\upsilon_{(n,s)}}\left(E^{(0)}_{\upsilon_{(n,s)}}\right)\tilde{\Gamma}\left(E^{(0)}_{\upsilon_{(n,s)}}\right), \qquad (2.2)$$

где $N_{pr,F}$ – полное количество протонов, двигающихся с заданной энергией активации U_0 [5].

Статистическое усреднение прозрачности потенциального барьера $D\left(U_0;\ E^{(0)}_{\upsilon_{(n,s)}}\right)$ с помощью выражения (2.1) в диапазоне энергий $E^{(0)}_{\upsilon_{(n_{\min};s_{\min})}}\le E^{(0)}_{\upsilon_{(n;s)}}\le E^{(0)}_{\upsilon_{(n_{\min};s_{\min})}}$, при условии $E^{(0)}_{\upsilon_{(n_{\min};s_{\min})}}=E^{(0)}_{\upsilon_{(0;N_W)}}\to 0$, $E^{(0)}_{\upsilon_{(n_{\max};s_{\max})}}=E^{(0)}_{\upsilon_{(n_{\max};1)}}<U_0$, дает

$$\left\langle D\left(U_0;\ E^{(0)}_{\upsilon_{(n,s)}}\right)\right\rangle=\frac{\sum\limits_{n=0}^{n_{\max}}\sum\limits_{s=1}^{N_W}\exp\left(-\dfrac{E^{(0)}_{\upsilon_{(n,s)}}}{k_BT}\right)\tilde{\Gamma}\left(E^{(0)}_{\upsilon_{(n,s)}}\right)D\left(U_0;E^{(0)}_{\upsilon_{(n,s)}}\right)}{\sum\limits_{n=0}^{\infty}\sum\limits_{s=1}^{N_W}\exp\left(-\dfrac{E^{(0)}_{\upsilon_{(n,s)}}}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\tilde{\Gamma}\left(E^{(0)}_{\upsilon_{(n,s)}}\right)}. \qquad (3)$$

Классическую интерпретацию выражения (3) будем строить исходя из экспериментально установленных физических допущений [4, 5], накладываемых на гамильтониан протонной подсистемы в ППД [5]. Принимаем модель идеального газа протонов, двигающихся, преимущественно, под действием невозмущенного одномерного потенциального поля водородных связей – $W^{(0)}_{C,[H^+]}(x)$ [4, 6]. Движение протона в объеме кристалла, считаем трехмерным. Тогда невозмущенная равновесная функция распределения Гиббса [10, с. 98] для отдельного протона в пространстве радиус-векторов $\vec{r}$ и импульсов $\vec{p}$, гласит

$$W^{(0)}_{G,pr}\left(H^{(0)}_{pr}\right)=\left[Z^{(0)}_{pr}\right]^{-1}\exp\left(-\frac{H^{(0)}_{pr}}{k_BT}\right), \qquad (4)$$

где $H^{(0)}_{pr}=E=\dfrac{\vec{p}^{\,2}}{2m}+W^{(0)}_{C,[H^+]}(x)$ – функция Гамильтона отдельного протона; $Z^{(0)}_{pr}=\int\limits_0^{\infty}\exp\left(-\dfrac{E}{k_BT}\right)\tilde{\Gamma}(E)dE$ – статистический интеграл протонной подсистемы, где $\tilde{\Gamma}(E)=\dfrac{d\Gamma(E)}{dE}=\dfrac{4\pi p^2dpdV}{h^3dE}$ – число состояний протона в интервале энергий E, $E+dE$ (плотность состояний) [10, с. 39, 41, 43].

Выражение (4) есть, по сути, каноническое распределение Гиббса для протонной подсистемы, записанное в приближении слабого взаимодействия протонов с ионной подсистемой (за исключением анионной подрешетки). Вероятность обнаружения протона в элементарном объеме фазового пространства $4\pi p^2 dpdV$ определяется в общем случае с учетом полного числа квантовых состояний протона в этом объеме $d\Gamma(E)=\frac{4\pi p^2 dpdV}{h^3}$ в виде [10, с. 97, 98]

$$dW_{pr}^{(0)}(E)=\mathrm{const}\exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)d\Gamma(E). \tag{5.1}$$

Согласно принципу неопределенности представим дифференциал полного числа квантовых состояний $d\Gamma(E)=\frac{d\Gamma(E)}{dE}dE=\tilde{\Gamma}(E)\,dE$ [9, с. 38, 98], с учетом квантовой размытости ΔE состояний с энергией E, и, вводя энтропию протона $S(E)=k_B\ln\left(\Delta\Gamma(E)\right)\geq 0$ [10, с. 39], в пределе имеем $d\Gamma(E)\to\frac{\Delta\Gamma}{\Delta E}dE=$ $=\frac{e^{\frac{S(E)}{k_B}}}{\Delta E}dE$ [10, с. 39]. Тогда, принимая плотность состояний протона $\tilde{\Gamma}(E)=\frac{e^{\frac{S(E)}{k_B}}}{\Delta E}$ в предположении малости величины ΔE, когда $\mathrm{const}\,e^{-\frac{E}{k_B T}}\times$ $\times\frac{e^{\frac{S(E)}{k_B}}}{\Delta E}\to Ae^{-\frac{E}{k_B T}}e^{\frac{S(E)}{k_B}}$, из (5.1) имеем

$$dW_{pr}^{(0)}(E)\approx A\exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)e^{\frac{S(E)}{k_B}}dE. \tag{5.2}$$

Сравнивая (5.2) и равенство $dW_{pr}^{(0)}(E)=w_{G,pr}^{(0)}\left(H_{pr}^{(0)}\right)e^{\frac{S(E)}{k_B}}dE$, находим $A=\int\limits_0^{\infty}\exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)e^{\frac{S(E)}{k_B}}dE$.

Статистическое усреднение вычисленной ВКБ-методом прозрачности потенциального барьера $D(U_0;E)$ в диапазоне изменения энергии $0\leq E\leq U_0$, в предположении квазинепрерывности спектра E в силу (5.2) дает

$$\left\langle D(U_0;E)\right\rangle=\frac{\int\limits_0^{U_0}D(U_0;E)\exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)e^{\frac{S(E)}{k_B}}dE}{\int\limits_0^{\infty}\exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)e^{\frac{S(E)}{k_B}}dE}. \tag{6}$$

Согласованность формул (3) и (6) достигается, в частности, при отсутствии вырождения, когда $\tilde{\Gamma}\left(E_{\upsilon(n,s)}^{(0)}\right)>1$ и $\Delta\Gamma(E)\to 1$, $S(E)\to 0$. В этом случае

$$\left\langle D\left(U_0;E^{(0)}_{\upsilon(n,s)}\right)\right\rangle=\left[\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{s=1}^{N_W}\exp\left(-\frac{E^{(0)}_{\upsilon(n,s)}}{k_BT}\right)\right]^{-1}\times$$

$$\times\sum_{n=0}^{n_{\max}}\sum_{s=1}^{N_W}\exp\left(-\frac{E^{(0)}_{\upsilon(n,s)}}{k_BT}\right)D\left(U_0;E^{(0)}_{\upsilon(n,s)}\right),\tag{7.1}$$

$$\langle D(U_0;E)\rangle=\frac{1}{k_BT}\int_0^{U_0}D(U_0;E)\exp\left(-\frac{E}{k_BT}\right)dE\,.\tag{7.2}$$

Расчет по формуле (7.2) для модели параболического потенциального барьера (выражение (2) из [12, с. 152]) приводит к известному результату (выражение (5) из [12, с. 153]).

Для модели квазидискретного спектра энергий $E^{(0)}_{\upsilon_{n,s}}$ подстановка выражения $D\left(U_0;\,E^{(0)}_{\upsilon(n,s)}\right)=\exp\left(-\frac{\pi\delta_0\sqrt{m}\left(U_0-E^{(0)}_{\upsilon(n,s)}\right)}{\hbar\sqrt{2U_0}}\right)$ [12, с. 153] в (7.1) дает

$$\left\langle D\left(U_0;E^{(0)}_{\upsilon(n,s)}\right)\right\rangle=e^{-\frac{\pi\delta_0\sqrt{mU_0}}{\hbar\sqrt{2}}}\frac{\sum\limits_{n=0}^{n_{\max}}\sum\limits_{s=1}^{N_W}\exp\left(-\left(\frac{1}{k_BT}-\frac{\pi\delta_0\sqrt{m}}{\hbar\sqrt{2U_0}}\right)E^{(0)}_{\upsilon(n,s)}\right)}{\sum\limits_{n=0}^{\infty}\sum\limits_{s=1}^{N_W}\exp\left(-\frac{E^{(0)}_{\upsilon(n,s)}}{k_BT}\right)}.\tag{8}$$

Комбинируя спектральное выражение [5]

$$E^{(0)}_{\upsilon(n,s)}=\hbar\omega_0\left(\upsilon_{(n,s)}+\frac{1}{2}\right)=\hbar\omega_0\left[n+\frac{1}{2}+\frac{1}{\pi}e^{-\eta_n}\cos\left(\frac{\pi}{N_W+1}\right)\right]\tag{9}$$

с формулой (8) и обозначая $\Lambda=\frac{\pi\delta_0\sqrt{mU_0}}{\hbar\sqrt{2}}$, $\alpha=\frac{\hbar\omega_0}{k_BT}\left(1-\frac{\Lambda k_BT}{U_0}\right)$, $\beta=\frac{\hbar\omega_0}{k_BT}$, получим

$$\left\langle D\left(U_0;E^{(0)}_{\upsilon(n,s)}\right)\right\rangle=e^{-\Lambda}\frac{e^{-\frac{\alpha}{2}}\left[\sum\limits_{n=0}^{n_{\max}}\sum\limits_{s=1}^{N_W}e^{-\alpha n}\exp\left(-\frac{\alpha}{\pi}e^{-\eta_n}\cos\left(\frac{\pi s}{N_W+1}\right)\right)\right]}{e^{-\frac{\beta}{2}}\left[\sum\limits_{n=0}^{\infty}\sum\limits_{s=1}^{N_W}e^{-\beta n}\exp\left(-\frac{\beta}{\pi}e^{-\eta_n}\cos\left(\frac{\pi s}{N_W+1}\right)\right)\right]}.\tag{10}$$

Далее, обозначая $\varsigma=e^{-\frac{\Lambda\hbar\omega_0}{2U_0}}$, $\vartheta=e^{-\frac{\Lambda}{2}\left(1+\frac{\hbar\omega_0}{2U_0}\right)}$, перепишем (10) в более удобном для дальнейших расчетов виде

$$\left\langle D\left(U_0;E^{(0)}_{\upsilon(n,s)}\right)\right\rangle = e^{-\Lambda}\frac{e^{-\frac{\alpha}{2}}\left[\sum_{n=0}^{n_{\max}}\sum_{s=1}^{N_W} e^{-\alpha n}\exp\left(-\frac{\alpha\vartheta}{\pi}\varsigma^n\cos\left(\frac{\pi s}{N_W+1}\right)\right)\right]}{e^{-\frac{\beta}{2}}\left[\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{s=1}^{N_W} e^{-\beta n}\exp\left(-\frac{\beta\vartheta}{\pi}\varsigma^n\cos\left(\frac{\pi s}{N_W+1}\right)\right)\right]}. \quad (11)$$

Поскольку в ВКБ-приближении, когда $\eta_n >> 1$, численная оценка коэффициентов $\alpha e^{-\eta_n} = \alpha\vartheta\cdot\varsigma^n$, $\beta e^{-\eta_n} = \beta\vartheta\cdot\varsigma^n$ практически во всем диапазоне экспериментальных значений энергии активации $U_0 \approx 0,05 \div 1$ эВ и температуры $\mathrm{T} \approx 70-250$ К [2] дает $\alpha\vartheta\cdot\varsigma^n << 1$, $\beta\vartheta\cdot\varsigma^n << 1$, преобразуем (11) к приближенному виду

$$\left\langle D\left(U_0;\,E^{(0)}_{\upsilon(n,s)}\right)\right\rangle \approx e^{-\Lambda}\frac{e^{-\frac{\alpha}{2}}\left[\sum_{n=0}^{n_{\max}}\sum_{s=1}^{N_W} e^{-\alpha n}\left(1-\frac{\alpha\vartheta}{\pi}\varsigma^n\cos\left(\frac{\pi s}{N_W+1}\right)\right)\right]}{e^{-\frac{\beta}{2}}\left[\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{s=1}^{N_W} e^{-\beta n}\left(1-\frac{\beta\vartheta}{\pi}\varsigma^n\cos\left(\frac{\pi s}{N_W+1}\right)\right)\right]}. \quad (12)$$

Замечая, что $\sum_{s=1}^{N_W}\cos\left(\frac{\pi s}{N_W+1}\right) = 0$, из (12) имеем

$$\left\langle D\left(U_0;\,E^{(0)}_{\upsilon(n,s)}\right)\right\rangle \approx \exp(-\Lambda)\frac{\exp\left(-\frac{\alpha}{2}\right)\sum_{n=0}^{n_{\max}}\sum_{s=1}^{N_W}\exp(-\alpha n)}{\exp\left(-\frac{\beta}{2}\right)\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{s=1}^{N_W}\exp(-\beta n)} =$$

$$= \exp(-\Lambda)\frac{\exp\left(-\frac{\alpha}{2}\right)\left(1-\exp(-\beta)\right)\left(1-\exp(-\alpha n_{\max})\right)}{\exp\left(-\frac{\beta}{2}\right)\left(1-\exp(-\alpha)\right)}. \quad (13)$$

Вводя критическую температуру $T_{cr} = \frac{\hbar\sqrt{2U_0}}{k_B\pi\delta_0\sqrt{m}}$ [12], согласно $\alpha = \frac{\hbar\omega_0}{k_BT}\left(1-\frac{T}{T_{cr}}\right) = \beta\left(1-\frac{T}{T_{cr}}\right)$, $\beta = \frac{\hbar\omega_0}{k_BT}$ запишем (13) в функции температуры

$$\left\langle D\left(U_0;E^{(0)}_{\upsilon_{n,s}}\right)\right\rangle \approx \exp()-\Lambda\frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_BT_{cr}}\right)\left(1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{k_BT}\right)\right)}{1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{k_BT}\left(1-\frac{T}{T_{cr}}\right)\right)}\times$$

$$\times\left(1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{k_BT}\left(1-\frac{T}{T_{cr}}\right)n_{\max}\right)\right). \quad (14)$$

В пределе при $T = T_{cr}$, когда $\alpha = 0$, $\beta = \dfrac{\hbar\omega_0}{k_B T_{cr}}$, из (14) имеем

$$\left\langle D\left(U_0; E^{(0)}_{\upsilon_{n,s}}\right)\right\rangle \approx n_{\max} \exp(-\Lambda) \exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T_{cr}}\right)\left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{k_B T_{cr}}\right)\right). \qquad (14.1)$$

Полагая в (14.1) $T \to 0$, $n_{\max} \neq \infty$, получим выражение

$$\left\langle D\left(U_0; E^{(0)}_{\upsilon_{n,s}}\right)\right\rangle \approx \exp(-\Lambda) \exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T_{cr}}\right), \qquad (14.2)$$

позволяющее учесть влияние энергии нулевых колебаний на вероятность туннельных переходов протонов вблизи температуры абсолютного нуля.

Очевидно, что формулы (14.1), (14.2) являются квантово-механически более строгими (квазидискретный спектр энергий) в сравнении с результатами полуклассической модели (квазинепрерывный спектр энергий) [12]: 1) принимая $T << T_{cr}$, когда $\dfrac{\Lambda}{\mathrm{X}} << 1$, $X = \dfrac{U_0}{k_B T}$, имеем $\langle D(U_0; E)\rangle \approx \dfrac{\exp(-\Lambda)}{1 - \dfrac{\Lambda}{X}}$; 2) $T \to 0$, $\dfrac{\Lambda}{X} \to 0$, $\langle D(U_0; E)\rangle \to \exp(-\Lambda)$.

В случае $0 < \eta_n < 1$, когда безразмерные параметры $\alpha\vartheta \cdot \varsigma^n$, $\beta\vartheta \cdot \varsigma^n$ не являются бесконечно малыми величинами, усреднение прозрачности по уровням энергии (9) будет проводиться численно по формуле (10), отражающей влияние зонной структуры энергетического спектра протонов на статистические свойства протонного ансамбля (выражения (1), (2.1), (2.2)).

3. Влияние квантовых эффектов на нелинейные кинетические явления при поляризации диэлектриков

Наложение на диэлектрик поляризующего поля напряженности $E_{\text{pol}}(t) = E_0 \exp(i\omega t)$ при условии $\vec{E}_{\text{pol}} \| \vec{C}$ приводит к диффузионному движению релаксаторов (протонов) по водородным связям в направлении поля, и с течением времени порядка времени релаксации $\left(\tau_{rp} \approx 10^{-7} \div 10^{-3}\ \text{с}\right)$ в пространстве между электродами формируется пространственно неоднородное распределение объемного заряда $\rho(x; t)$, вычисляемое в области *слабых полей* (100–1000 кВ/м) при температурах T = 50 – 550 К из решения *линеаризованного* уравнения Фоккера–Планка совместно с уравнением Пуассона [2].

В области сильных полей (10 МВ/м – 1000 МВ/м) и аномально *высоких высокотемпературных нелинейностей* (550–1500 К) [7, 8] для детального исследования *поляризационных кинетических явлений* в ППД достаточно модели *квазинепрерывного спектра энергий* протонов [3, 12], двигающихся по классическому диффузионному механизму, отраженному в *обобщенном кинетическом уравнении* Фоккера–Планка [7]. Аналитические решения этого уравнения строятся методом последовательных приближений [7].

В области слабых полей и аномально *высоких низкотемпературных квантовых нелинейностей* (1–10 К) [7, 8] для модели квазидискретного спектра энергий (9) будем использовать, как и в [7], разложения *квазиклассических кинетических* *коэффициентов* $W_{i,j}^{(\pm)}(T)$ в бесконечные степенные ряды по степеням малого параметра $\zeta_{i,j} = \dfrac{\left|\Delta U_{i,j}\right|}{k_B T} < 1$ [3, 7], но в приближении только «чистых» квантовых переходов

$$W_{i,j}^{(\pm)}(T) \to W_{\mathrm{tunn};(i,j)}^{(\pm)}(T) = \frac{\nu_0}{2}\left\langle D\left(U_0 \pm \left|\Delta U_{i,j}\right|; E_{\upsilon(n,s)}^{(0)}\right)\right\rangle, \tag{15}$$

где $\left|\Delta U_{i;j}\right| \approx \dfrac{qE_i a}{2}$ [3, 7]. Тогда пишем

$$W_{\mathrm{tunn};(i,j)}^{(\pm)}\left(\left|\Delta U_{i,j}(x;t)\right|; T\right) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(\mp 1)^l}{l!} \cdot \zeta_{i,j}^l(x;t) W_{\mathrm{tunn}}^{(l)}(T). \tag{16}$$

Прозрачность слабо возмущенного параболического потенциального барьера (выражение (8) из [12, с.153]), усредненная по невозмущенным уровням энергии (9)

$$\left\langle D_{i,j}^{(\pm)}\left(U_0 \pm \left|\Delta U_{i,j}\right|; E_{\upsilon_{n,s}}^{(0)}\right)\right\rangle = \exp\left(-\frac{\pi\delta_0\sqrt{m}\left(U_0 \pm \left|\Delta U_{i,j}\right|\right)}{\hbar\sqrt{2U_0}}\right) \times$$

$$\times \frac{\sum_{n=0}^{n_{\max}} \sum_{s=1}^{N_W} \exp\left(-\left(\frac{1}{k_B T} - \frac{\pi\delta_0\sqrt{m}}{\hbar\sqrt{2U_0}}\right) E_{\upsilon(n,s)}^{(0)}\right)}{\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{s=1}^{N_W} \exp\left(-\frac{E_{\upsilon(n,s)}^{(0)}}{k_B T}\right)},$$

принимает вид

$$\left\langle D_{i,j}^{(\pm)}\left(U_0 \pm \left|\Delta U_{i,j}\right|; E_{\upsilon(n,s)}^{(0)}\right)\right\rangle = \left\langle D\left(U_0; E_{\upsilon(n,s)}^{(0)}\right)\right\rangle \exp\left(\mp\Lambda \frac{\left|\Delta U_{i,j}\right|}{U_0}\right). \tag{17}$$

В (17) множитель $\left\langle D\left(U_0; E_{\upsilon[n,s]}^{(0)}\right)\right\rangle$ в общем случае вычисляется из (10), а в частном случае при $\eta_n >> 1$ – из (14).

Сопоставляя выражения (16) и (15), с учетом (17), получаем результат $W_{\mathrm{tunn}}^{(l)}(T) = \left\langle D\left(U_0; E_{\upsilon(n,s)}^{(0)}\right)\right\rangle \left(\dfrac{\Lambda}{X}\right)^l$, согласующийся с [7, 12].

По аналогии с [7] подстановка (16) в систему уравнений баланса [7] дает

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = W_{i-1,i}^{(-)} n_{i-1} + W_{i+1,i}^{(+)} n_{i+1} - \left(W_{i,,i-1}^{(+)} + W_{i,,i+1}^{(-)}\right) n_i, \tag{18}$$

где n_{i-1}, n_i, n_{i+1} – концентрация релаксаторов (протонов) в состояниях номера $(i-1)$, (i), $(i+1)$, после некоторых преобразований дает

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{W^{(-)}_{\text{tunn};(i,i+1)} + W^{(+)}_{\text{tunn};\,(i,i-1)}}{2} n_i\right) -$$

$$-a\frac{\partial}{\partial x}\left(\left(W^{(-)}_{t\text{unn};\,(i,i+1)} + W^{(+)}_{\text{tunn};(i,i\text{-}1)}\right)n_i\right). \tag{19}$$

Опуская в (19) индекс «*i*», строим *нелинейное* по полю $E(x;\,t)$ обобщенное уравнение Фоккера–Планка, записанное в приближении «чистых» квантовых переходов

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial^2}{\partial x^2}\Big(D_{\text{tunn;diff}}(x;\,t)n(x;\,t)\Big) - \frac{\partial}{\partial x}\Big(v_{\text{tunn;mob}}(x;\,t)n(x;\,t)\Big). \tag{20}$$

В (20) используются функции

$$D_{\text{tunn;diff}}(x;\,t) = a^2\frac{W^{(-)}_{\text{tunn}} + W^{(+)}_{\text{tunn}}}{2}, \quad v_{\text{tunn;mob}}(x;\,t) = a\Big(W^{(-)}_{\text{tunn}} - W^{(+)}_{\text{tunn}}\Big), \tag{21.1}$$

$$W^{(\pm)}_{\text{tunn}}(x;\,t) = \frac{\nu_0}{2}\times\left\langle D\left(U_0;\,E^{(0)}_{\upsilon(n,s)}\right)\right\rangle \exp\left(\mp\Lambda\frac{|\Delta U(x;\,t)|}{U_0}\right), \tag{21.2}$$

$$\left|\Delta U(x;\,t)\right| = \frac{qE(x;\,t)\,a}{2}. \tag{21.3}$$

Из (21.1)–(21.3) имеем

$$D_{\text{tunn; diff}}(x;\,t) = \frac{\nu_0 a^2}{2}\left\langle D\left(U_0;E^{(0)}_{\upsilon_{n,s}}\right)\right\rangle \text{ch}\left(\frac{qa\Lambda E(x;\,t)}{2U_0}\right), \tag{22.1}$$

$$v_{\text{tunn;mob}}(x;\,t) = \nu_0 a\left\langle D\left(U_0;E^{(0)}_{\upsilon_{n,s}}\right)\right\rangle \text{sh}\left(\frac{qa\Lambda E(x;\,t)}{2U_0}\right). \tag{22.2}$$

Решение уравнения (21.1)–(21.3) будем строить совместно с уравнением Пуассона [3]

$$\frac{\partial E(x;\,t)}{\partial x} = \frac{q}{\varepsilon_0\varepsilon_\infty}\big[n(x;\,t) - n_0\big]. \tag{23}$$

Граничное условие для уравнения (23) согласно [2, 3] имеет вид

$$\int_0^d E(x;t)dx = V_0\exp(i\omega t). \tag{24}$$

Здесь $V_0 = E_0 d$, ω – соответственно амплитуда и круговая частота ЭДС; d – толщина диэлектрика [2, 6].

Уравнение (20) согласно расчетной схеме, предложенной в [7], преобразуется к виду

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}=\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(D_{\text{tunn; diff}}(x;\,t)\rho(x;\,t)\right)-\frac{\partial}{\partial x}\left(v_{\text{tunn;mob}}(x;\,t)\rho(x;\,t)\right)+$$

$$+n_0\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(D_{\text{tunn; diff}}(x;\,t)\right)-n_0\frac{\partial}{\partial x}\left(v_{\text{tunn;mob}}(x;t)\right). \tag{25}$$

Здесь $\rho(x;\,t)=q\left[n(x;\,t)-n_0\right]$.

Исходя из аналогии (25) с уравнением неразрывности [7], запишем плотность туннельно-диффузионного тока протонов

$$\vec{j}_x(x;\,t)=q\left\{v_{\text{tunn;mob}}(x;\,t)\rho(x;\,t)-\frac{\partial}{\partial x}\left(D_{\text{tunn;diff}}(x;\,t)\rho(x;\,t)\right)\right\}+$$

$$+qn_0\left\{v_{\text{tunn;mob}}(x;\,t)-\frac{\partial}{\partial x}\left(D_{\text{tunn; diff}}(x;\,t)\right)\right\}. \tag{26}$$

Для модели электродов смешанного типа [2, 3, 7], принимая на границах кристалла $\vec{j}_x(0;\,t)=0$, $\vec{j}_x(d;\,t)=0$, согласно (26) пишем

$$\left[v_{\text{tunn;mob}}(x;\,t)\rho(x;\,t)-\frac{\partial}{\partial x}\left(D_{\text{tunn; diff}}(x;\,t)\rho(x;\,t)\right)\right]\Bigg|_{x=(0;d)}=$$

$$=n_0\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(D_{\text{tunn;diff}}(x;\,t)\right)-v_{\text{tunn;mob}}(x;\,t)\right]\Bigg|_{x=(0;\,d)}. \tag{27}$$

В начальный момент времени [2, 3, 11]

$$\rho(x;\,0)=0. \tag{28}$$

Решение системы уравнений (23)–(28) может строиться по двум направлениям.

В первом случае составляется и рассчитывается численными методами конечно-разностная схема данной системы уравнений, что является предметом отдельного исследования.

Во втором случае по аналогии с [7] схема аналитического решения уравнения (25) будет строиться методом последовательных приближений, путем разложения в бесконечные степенные ряды по степеням безразмерного параметра $\zeta_{\text{tunn}}=\dfrac{qaE_0\Lambda}{2U_0}<1$ в виде

$$\rho(x;\,t)=\sum_{s=0}^{\infty}\rho^{(s)}(x;\,t)\zeta_{\text{tunn}}^{s}. \tag{29}$$

Данная расчетная схема более детально в различных приближениях по s, на примере полуклассической модели [3, 12] с параметром $\zeta_{\text{therm}}=\dfrac{qaE_0}{2k_BT}<1$ исследована в [7].

Для удобства применения выражения (29) представим функции (21.1) виде рядов

$$D_{\text{tunn; diff}}(x;\,t) = D^{(0)}_{\text{tunn; diff}} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{(2l)!} \left(\frac{qa\Lambda}{2U_0} \right)^{2l} E^{2l}(x;\,t)\,, \tag{30.1}$$

$$v_{\text{tunn; mob}}(x;\,t) = v^{(1)}_{\text{tunn; mob}}(x;\,t) \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{(2l+1)!} \left(\frac{qa\Lambda}{2U_0} \right)^{2l} E^{2l}(x;\,t)\,, \tag{30.2}$$

В (30.1), (30.2) $D^{(0)}_{\text{tunn; diff}} = \dfrac{\nu_0 a^2}{2} \left\langle D\left(U_0; E^{(0)}_{\upsilon(n,s)} \right) \right\rangle$ – коэффициент туннельной диффузии частиц, вычисленный в приближении $l = 0$; $v^{(1)}_{\text{tunn; mob}}(x;\,t) = \mu^{(1)}_{\text{tunn; mob}} E(x;\,t)$ – скорость направленного туннельно-диффузионного переноса частиц, вычисленная в приближении $l = 1$, где $\mu^{(1)}_{\text{tunn; mob}} = \dfrac{\nu_0 a^2 q\Lambda}{2U_0} \left\langle D\left(U_0; E^{(0)}_{\upsilon(n,s)} \right) \right\rangle$.

Согласно результатам численных квантово-механических расчетов спектров диэлектрических потерь [6, с. 35] аналитические решения системы уравнений (23)–(29) особенно актуальны при сверхнизких температурах (1–10 К), для исследования нелинейных поляризационных явлений в нанометровых слоях (1–10 нм) протонных полупроводников и диэлектриков.

Выражения (25), (26)–(29) совместно с (22.1), (22.2) составляют теоретическую основу для разработки строгой физико-математической модели *квантовых релаксационных процессов*, протекающих в *водородной подрешетке* сегнетоэлектрических кристаллов с водородными связями (KDP, DKDP), при формировании спонтанной поляризации вблизи температуры T_C фазового перехода второго рода. Хотя в сегнетоэлектриках типа $Me(H;\,D)_2\,RO_4$, где $Me = \{K^+;\,Rb^+;\,Cs^+\}$, $R = \{P^{+5};\,As^{+5}\}$ [13] смещения протонов, связанных с фосфатной (или арсенидной) группой, основной вклад в поляризацию насыщения $\vec{P}_S$ не вносят, ряд важных эффектов сегнетоэлектрического состояния, в частности в KDP (*изотопический эффект* ($T_C(H) = 122$ К, $T_C(D) = 213$ К); *линейный фотовольтаический эффект* (300 К; 1,06 мкм)), объясняется именно квантовыми переходами ионов H^+ (протонов), двигающихся с энергией активации $E_a = (0{,}1 \pm 0{,}01)$ эВ [13]. Однако, в выполненных в последнее время квантово-химических расчетах [14], как правило, туннельные переходы протонов в KDP не учитывают, а если и учитывают, то только частично, например, методом молекулярного стехиометрического кластера (СК) [15] для «смешанного базиса» на основе полуэмпирических расчетных схем (в приближении MNDO/PM3) [16].

Проявление у сегнетоэлектриков класса КВС (KDP, DKDP, триглицинсульфат [17], сегнетова соль [18] и др.) прямоугольной петли гистерезиса позволяет использовать эти материалы в качестве тонкопленочных диэлектриков для *нелинейных электрически управляемых* конденсаторов в микросхемах энергонезависимых быстродействующих запоминающих устройств (DRAM, FeRAM) [19]. Ячейки памяти типа FeRAM характеризуются аномально высоким временем релаксации остаточной поляризации (до 10 лет), термической устойчивостью и механической прочностью [19, 20].

Выводы

1. Методами квазиклассической статистической теории [10] с помощью квантового канонического распределения Гиббса (1), с учетом зонной структуры квазидискретного энергетического спектра (9) низкотемпературных релаксаторов (протонов) рассчитана *статистически усредненная* (по энергиям) прозрачность потенциального барьера (10) для протонов, двигающихся в одномерном пространственно-периодическом потенциальном рельефе параболической формы [5] в ППД. Контакты на границах кристалла приняты омическими [5].

2. Установлено, что при значениях параметра $0 < \eta_n \leq 1$ параметры *зонной структуры энергетического спектра* (ширина *n*-й энергетической зоны $\Delta E_n^{(0)}$, полное количество потенциальных ям в модели N_W (сравнимо с толщиной кристалла *d*) и др.) существенно влияют на величину *статистически усредненной проницаемости потенциального барьера* (10) уже в ВКБ-приближении (3). В случае $\eta_n >> 1$, когда $\Delta E_n^{(0)} \to 0$, основной вклад в функцию (10) вносит закон распределения протонов по уровням энергии *квазидискретного спектра* $E_n^{(0)}$ изолированной потенциальной ямы. Учет *квазидискретной структуры* невозмущенного спектра энергий $E_n^{(0)}$ протонов, даже в полуклассическом случае $(\eta_n >> 1)$, позволяет выявить влияние остаточной энергии *«нулевых» колебаний протонов* (в водородной подрешетке) на статистически усредненную *вероятность квантовых туннельных переходов* (13), (14) вблизи температуры абсолютного нуля (14.2). В модели квазинепрерывного спектра энергий *E* [3, 11] этот эффект не наблюдается.

3. На основании системы уравнений баланса числа частиц (18) в туннельно-диффузионном приближении (в кинетических коэффициентах (15), (17) учитываются только туннельные переходы частиц (протонов) через потенциальный барьер) построено *нелинейное по электрическому полю* уравнение Фоккера–Планка (20), описывающее протонно-релаксационную поляризацию в КВС в диапазоне низких (50–100 К) и сверхнизких (1–10 К) температур. Амплитуда напряженности переменного поляризующего поля изменяется в диапазоне от 100 до 1000 кВ/м, а частота поля – от 1 кГц до 10 МГц. По аналогии с [7] предложена схема аналитического решения нелинейного кинетического уравнения (25) совместно с уравнением Пуассона (23), методом последовательных приближений (30). Электроды приняты частично блокирующими (27). Более детально данная расчетная схема исследована в [7].

4. Предложена и научно обоснована методология квантово-механического исследования протонной релаксации при поляризации протонных полупроводников и диэлектриков (ППД) в области низких и сверхнизких температур. В предложенных расчетных схемах квантово-механические характеристики стационарных состояний протонной подсистемы (прозрачность потенциального барьера; невозмущенная статистическая матрица; невозмущенные волновые функции и др.) записываются в квазиклассическом приближении, а нестационарные воздействия – в виде медленно изменяющихся во времени возмущающих поправок (например, формула (17)) к невозмущенным параметрам состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Тонконогов М.П.** Диэлектрическая спектроскопия кристаллов с водородными связями. Протонная релаксация // УФН. – 1998. – Т. 168, № 1. – С. 29–54.
2. **Калытка В.А., Коровкин М.В.** Протонная проводимость: монография. – Saarbrucken: LAP Lambert Academic Publishing, 2015. – 180 с. – ISBN-13: 978-3-659-68923-9. – ISBN-10: 3659689238. – EAN: 9783659689239.
3. **Калытка В.А., Баймуханов З.К., Мехтиев А.Д.** Нелинейные эффекты при поляризации диэлектриков со сложной кристаллической структурой // Доклады Академии наук высшей школы Российской Федерации. – 2016. – № 3 (32). – С. 7–21. – doi: 10.17212/1727-2769-2016-3-7-21.
4. **Калытка В.А., Коровкин М.В.** Квантовые эффекты при протонной релаксации в области низких температур // Известия вузов. Физика. – 2016. – Т. 59, № 7. – С. 74–79.
5. Зонная структура энергетического спектра и волновые функции протона в диэлектриках с протонной проводимостью / В.А. Калытка, З.К. Баймуханов, А.И. Алиферов, А.Д. Мехтиев // Доклады Академии наук высшей школы Российской Федерации. – 2017. – № 2 (35). – С. 18–31. – doi: 10.17212/1727-2769-2017-2-18-31.
6. **Анненков Ю.М., Калытка В.А., Коровкин М.В.** Квантовые эффекты при миграционной поляризации в нанометровых слоях протонных полупроводников и диэлектриков при сверхнизких температурах // Известия вузов. Физика. – 2015. – Т. 58, № 1. – С. 31–37.
7. **Калытка В.А.** Математическое описание нелинейной релаксационной поляризации в диэлектриках с водородными связями // Вестник Самарского университета. Естественнонаучная серия. – 2017. – Т. 23, № 3. – С. 71–83. – doi: 10.18287/2541-7525-2017-23-3-71-83.
8. Детальный анализ нелинейных диэлектрических потерь в протонных полупроводниках и диэлектриках / В.А. Калытка, М.В. Коровкин, А.Д. Мехтиев, А.Д. Алькина // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-математика. – 2017. – № 4. – С. 39–54. – doi: 10.18384-2310-7251-2017-4-39-54.
9. Mechanism of non-linear space-charge polarization in solid dielectrics / V.A. Kalytka, M.V. Korovkin, G.A. Vershinin, A.V. Bashirov // Вестник Карагандинского университета. Серия: Физика. – 2017. – № 3 (87). – С. 19–25.
10. **Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.** Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика, ч. 1. – М.: Наука, 1976. – 584 с.
11. **Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.** Теоретическая физика. Т. 3. Квантовая механика. – М.: Наука, 1989. – С. 226.
12. **Калытка В.А., Коровкин М.В.** Дисперсионные соотношения для протонной релаксации в твердых диэлектриках // Известия вузов. Физика. – 2016. – Т. 59, № 12. – С. 150–159.
13. **Белоненко М.Б.** Особенности нелинейной динамики лазерного импульса в фоторефрактивном сегнетоэлектрике с водородными связями // Квантовая электроника. – 1998. – Т. 25, № 3. – С. 255–258.
14. **Левин А.А., Долин С.П., Зайцев А.Р.** Распределение заряда, поляризация и свойства сегнетоэлектриков типа KH_2PO_4 (KDP) // Химическая физика. – 1996. – Т. 15, № 8. – С. 84–92.
15. **Лебедев Н.Г., Литинский А.О.** Модель ионно-встроенного стехиометрического кластера для расчета электронного строения ионных кристаллов // Физика твердого тела. – 1996. – Т. 38, № 3. – С. 959–962.
16. **Лебедев Н.Г., Белоненко М.Б.** Строение и электронная структура сегнетоэлектриков KDP-типа // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 1, Математика, физика. – 1997. – № 2. – С. 79–81.
17. Плотность и содержание воды в кристаллах триглицинсульфата / О.Б. Яценко, И.Г. Чудотворцев, Ж.Д. Стеханова, С.Д. Миловидова, О.В. Рогазинская // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2006. – № 2. – С. 117–121.

18. Свойства нанопористого оксида алюминия с включениями триглицинсульфата и сегнетовой соли / О.В. Рогазинская, С.Д. Миловидова, А.С. Сидоркин, В.В. Чернышев, Н.Г. Бабичева // ФТТ. – 2009. – Т. 51, № 7. – С. 1430.
19. Correlated motion dynamics of electron channels and domain walls in a ferroelectric-gate thin-film transistor consisting of a ZnO/Pb(Zr,Ti)O3 stacked structure / Y. Kaneko, Y. Nishitani, H. Tanaka, M. Ueda, Y. Kato, E. Tokumitsu, E. Fujii // Journal of Applied Physics. – 2011. – Vol. 110, iss. 8. – P. 084106.
20. **Yoon S.M., Yang S., Park S.H.K.** Flexible nonvolatile memory thin-film transistor using ferroelectric copolymer gate insulator and oxide semiconducting channel // Journal of The Electrochemical Society. – 2011. – Vol. 158 (9). – P. H892.

MATHEMATICAL DESCRIPTION OF QUANTUM TUNNELING POLARIZATION IN PROTON SEMICONDUCTORS AND DIELECTRICS

Kalytka V.A.[1], Aliferov A.I.[2], Mekhtiev A.D.[1], Nikonova T.Yu.[1]
[1]*Karaganda State Technical University, Karaganda, Kazakhstan*
[2]*Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia*

Based on the methods of quasiclassical statistical theory (with the help of the quantum canonical Gibbs distribution) taking into account the band (zone) structure of the quasidiscrete energy spectrum, the transparency of the potential barrier averaged over energies is calculated for hydrogen ions (protons) moving in an unperturbed one-dimensional periodic potential image of a parabolic shape in proton semiconductors and dielectric (PSCD), with ohmic contacts being at the crystal boundaries. It is theoretically established that the parameters of the band (zone) structure of the energy spectrum (the width of the energy band; the thickness of the crystal; the maximum quantity (number) of energy levels in the isolated potential well, etc.) significantly influence the statistically averaged probability of quantum transitions of low-temperature (T <100 K) relaxation oscillators. With the help of the equilibrium density matrix based on the model of an isolated potential well the influence of the energy of protons zero oscillations (in the hydrogen sublattice) at the quantum permeability of the potential barrier, in the area of the temperature of absolute zero was detected. These effects were not detected for high-temperature relaxation oscillators ($T > 100$ K) characterized by a quasicontinuous energy spectrum, In the tunnel-diffusion approximation (without regard to thermally activated proton transitions) the nonlinear Fokker-Planck equation describing the kinetics of proton-relaxation polarization in hydrogen bonded crystals (HBC) in the range of low (50–100 K) and ultralow temperatures (1–10 K), in the wide range of polarizing field strengths (100 kV/m-1000 MV/m) was constructed. Methods for the analytical solution of the nonlinear kinetic equation of quantum tunneling polarization are proposed. Prospects for practical application of the results relate to low temperature physics and technology, space technologies and nanotechnologies.

Keywords: hydrogen bonded crystals (HBC); zone structure of energy spectrum of the proton in HBC; quasi – classical approximation in quantum mechanics; proton balanced density matrix; wave functions in proton stationary states in HBC.

DOI: 10.17212/1727-2769-2018-3-7-25

REFERENCES

1. Tonkonogov M.P. Dielektricheskaya spektroskopiya kristallov s vodorodnymi svyazyami. Protonnaya relaksatsiya [Dielectric spectroscopy of crystals with hydrogen bonds. Proton relaxation]. *Uspekhi fizicheskikh nauk – Physics-Uspekhi*, 1998, vol. 168, no. 1, pp. 29–54. (In Russian).
2. Kalytka V.A., Korovkin M.V. *Protonnaya provodimost'* [Proton conductivity]. Saarbrucken, LAP Lambert Academic Publishing, 2015. 180 p. ISBN-13: 978-3-659-68923-9. ISBN-10: 3659689238. EAN: 9783659689239.
3. Kalytka V.A., Baimukhanov Z.K., Mekhtiev A.D. Nelineinye effekty pri polyarizatsii dielektrikov so slozhnoi kristallicheskoi strukturoi [Non-linear effects under polarization of dielectrics with a compound crystalline structure]. *Doklady Akademii nauk vysshei shkoly Ros-*

siiskoi Federatsii – Proceedings of the Russian higher school Academy of sciences, 2016, no. 3 (32), pp. 7–21. doi: 10.17212/1727-2769-2016-3-7-21.

4. Kalytka V.A., Korovkin M.V. Quantum effects at a proton relaxation at low temperatures. *Russian Physics Journal*, 2016, vol. 59, iss. 7, pp. 994–1001. Translation from *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Fizika*, 2016, vol.59, no. 7, pp. 74–79. doi: 10.1007/s11182-016-0865-x.
5. Kalytka V.A., Aliferov A.I., Baimukhanov Z.K., Mekhtiev A.D. Zonnaya struktura energeticheskogo spektra i volnovye funktsii protona v dielektrikakh s protonnoi provodimost'yu [Zone structure of the energy spectrum and wave functions of proton in proton conductivity dielectrics]. *Doklady Akademii nauk vysshei shkoly Rossiiskoi Federatsii – Proceedings of the Russian higher school Academy of sciences*, 2017, no. 2 (35), pp. 18–31. doi: 10.17212/1727-2769-2017-2-18-31.
6. Annenkov Yu.M., Kalytka V.A., Korovkin M.V. Quantum effects under migratory polarization in nanometer layers of proton semiconductors and dielectrics at ultralow temperatures. *Russian Physics Journal*, 2015, vol. 58, no. 1, pp. 35–41. doi: 10.1007/s11182-015-0459-z. Translated from *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Fizika*, 2015, vol. 58, no. 1, pp. 31–37.
7. Kalytka V.A. Matematicheskoe opisanie nelineinoi relaksatsionnoi polyarizatsii v dielektrikakh s vodorodnymi svyazyami [Mathematical description of non-linear relaxating polarization in dielectrics with hydrogen bonds]. *Vestnik Samarskogo universiteta. Estestvennonauchnaya seriya – Vestnik of Samara University. Natural Science Series*, 2017, vol. 23, no. 3, pp. 71–83. doi: 10.18287/2541-7525- 2017-23-3-71-83.
8. Kalytka V.A., Korovkin M.V., Mekhtiev A.D., Alkina A.D. Detal'nyi analiz nelineinykh dielektricheskikh poter' v protonnykh poluprovodnikakh i dielektrikakh [Detailed analysis the non-linear of dielectric losses in proton semiconductors and dielectrics]. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta. Seriya: Fizika-matematika – Bulletin of Moscow Region State University. Series: Physics and Mathematics*, 2017, no. 4, pp. 39–54. doi: 10.18384-2310-7251-2017-4-39-54.
9. Kalytka V.A., Korovkin M.V., Vershinin G.A., Bashirov A.V. Mechanism of non-linear space-charge polarization in solid dielectrics. *Vestnik Karagandinskogo Universiteta. Seriya: Fizika – Bulletin of the Karaganda University. Physics Series*, 2017, no. 3 (87), pp. 19–25.
10. Landau L.D., Lifshits E.M. *Teoreticheskaya fizika*. T. 5. *Statisticheskaya fizika* [Theoretical physics. Vol. 5. Statistical physics]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 584 p.
11. Landau L.D., Lifshits E.M. *Teoreticheskaya fizika*. T. 3. *Kvantovaya mekhanika* [Theoretical physics. Vol. 3. Quantum mechanics]. Moscow, Nauka Publ., 1989, p. 226.
12. Kalytka V.A., Korovkin M.V. Dispersion relations for proton relaxation in solid dielectrics. *Russian Physics Journal*, 2017, vol. 59, no. 12, pp. 2151–2161. doi: 10.1007/s11182-017-1027-5. Translated from *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Fizika*, 2016, vol. 59, no. 12, pp. 150–159.
13. Belonenko M.B. Osobennosti nelineinoi dinamiki lazernogo impul'sa v fotorefraktivnom segnetoelektrike s vodorodnymi svyazyami [The peculiarities of nonlinear dynamics of a laser pulse in a photorefractive ferroelectric with hydrogen bonds]. *Kvantovaya elektronika – Quantum Electronics*, 1998, vol. 25, no. 3, pp. 255−258.
14. Levin A.A., Dolin S.P., Zaitsev A.R. Raspredelenie zaryada, polyarizatsiya i svoistva segnetoelektrikov tipa KH_2PO_4 (KDP) [The distribution of charge, polarization and properties of the ferroelectric material of the type KH_2PO_4 (KDP)]. *Khimicheskaya fizika – Chemical Physics Reports*, 1996, vol. 15, no. 8, pp. 84–92. (In Russian).
15. Lebedev N.G., Litinskii A.O. Model' ionno-vstroennogo stekhiometricheskogo klastera dlya rascheta elektronnogo stroeniya ionnykh kristallov [Model of ion-embedded stoichiometric cluster to calculate the electronic structure of ionic crystals]. *Fizika tverdogo tela – Physics of the Solid State*, 1996, vol. 38, no. 3, pp. 959−962.
16. Lebedev N.G., Belonenko M.B. Stroenie i elektronnaya struktura segnetoelektrikov KDP-tipa [The structure and electronic structure of ferroelectric KDP-type]. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 1, Matematika, fizika – The Science Journal of Volgograd State University. Mathematics. Physics*, 1997, no. 2, pp. 79−81.
17. Yatsenko O.B., Chudotvortsev I.G., Stekhanova Zh.D., Milovidova S.D., Rogazinskaya O.V. Plotnost' i soderzhanie vody v kristallakh triglitsinsul'fata [Density and water contents in triglycine sulfate crystals]. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya – Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2006, no. 2, pp. 117–121.

18. Rogazinskaya O.V., Milovidova S.D., Sidorkin A.S., Chernyshev V.V., Babicheva **N.G.** Svoistva nanoporistogo oksida alyuminiya s vklyucheniyami triglitsinsul'fata i segnetovoi soli [Properties of nanoporous alumina with inclusions of triglycine sulfate and Rochelle salt]. *Fizika tverdogo tela – Physics of the Solid State*, 2009, vol. 51, no. 7, p. 1430.
19. Kaneko Y., Nishitani Y., Tanaka H., Ueda M., Kato Y., Tokumitsu E., Fujii E. Correlated motion dynamics of electron channels and domain walls in a ferroelectric-gate thin-film transistor consisting of a ZnO/Pb(Zr,Ti)O3 stacked structure. *Journal of Applied Physics*, 2011, vol. 110, iss. 8, p. 084106.
20. Yoon S.M., Yang S., Park S.H.K. Flexible nonvolatile memory thin-film transistor using ferroelectric copolymer gate insulator and oxide semiconducting channel. *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, vol. 158 (9), p. H892.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Калытка Валерий Александрович – родился в 1976 году, канд. физ.-мат. наук, доктор PhD (по направлению «Физика»), доцент кафедры «Энергетические системы» Карагандинского государственного технического университета (КарГТУ). Область научных интересов: теоретическая и математическая физика; физика твердого тела; диэлектрическая спектроскопия; физика конденсированного состояния. Опубликовано более 115 научных трудов. (Адрес: 100000, Казахстан, г. Караганда, пр. Бульвар Мира, 56. E-mail: kalytka@mail.ru).

Kalytka Valeriy Alexandrovich (was born in 1976 year) – Candidate of Sciences (Phys.&Math.), Doctor of Philosophy (in Physics), associate professor at «Power engineering systems» department in Karaganda state technical university (KSTU). His scientific investigate (research) interests are currently focused on theoretical and mathematical physics, Solid state physics, dielectric spectroscopy and Physics of condensed media. He is the author (and coauthor) of more than 115 scientific proceedings. (Address: 56, Bulvar Mira Av., Karaganda, 100000, Kazakhstan. E-mail: kalytka@mail.ru).

Алиферов Александр Иванович – родился в 1956 г., д-р техн. наук, зав. кафедрой «Автоматизированные электротехнологические установки» Новосибирского государственного технического университета (НГТУ). Область научных интересов: ресурсосберегающие электротехнологии. Опубликовано более 170 научных трудов, в том числе 6 монографий. (Адрес: Россия, 630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20. E-mail: aliferov@corp.nstu.ru).

Aliferov Aleksandr Ivanovich (was born in 1956 year) – Doctor of Sciences (Eng.), chief at «Automation of Electric Technological Installations» department in Novosibirsk state technical university (NSTU). His scientific investigate (research) interests are resource-saving electrotechnologies. He is the author (and coauthor) more than 170 scientific proceedings, including 6 monographs. (Address: 20, Karl Marx Av., Novosibirsk, 630073, Russia. E-mail: aliferov@corp.nstu.ru).

Мехтиев Али Джаванширович – родился в 1972 г., канд. техн. наук, зав. кафедрой «Энергетические системы» Карагандинского государственного технического университета (КарГТУ). Область научных интересов: радиотехника и приборостроение, технологии и системы связи, теплоэнергетика и электроэнергетика. Опубликовано более 200 научных трудов. (Адрес: 100000, Казахстан, г. Караганда, пр. Бульвар Мира, 56. E-mail: barton.kz@mail.ru).

Mekhtiev Ali Dzhavanshirovich (was born in 1972 year) – Candidate of Sciences (Eng.), chief at «Power engineering systems» department in Karaganda state technical university (KSTU). His scientific investigate (research) in- terests are currently focused on radio electronics engineering and device construction, technologies and communication system chair, heart and power engineering. He is the author (and coauthor) more than 200 scientific proceedings. (Address: 56, Bulvar Mira Av., Karaganda, 100000, Kazakhstan. E-mail: barton.kz@mail.ru).

Никонова Татьяна Юрьевна – родилась в 1982 году, кандидат технических наук, доцент Карагандинского государственного технического университета (КарГТУ). Область научных интересов: машиностроение, автоматизация, материаловедение. Опубликовано более 50 научных трудов. Адрес: 100000, Казахстан, г. Караганда, пр. Бульвар Мира, 56. E-mail: nitka82@list.ru.

Nikonova Tat'yana Yur'yevna (was born in 1982 year) – Candidate of Sciences (Eng.), Associate Professor of Karaganda State Technical University (KSTU). Her scientific research interests are currently focused in mechanical engineering, automation, materials science. She is the author (and coauthor) of more than 50 scientific proceedings. Address: 56, Bulvar Mira Av., Karaganda, 100000, Kazakhstan. E-mail: nitka82@list.ru.

Статья поступила 14 марта 2018 г.
Received March 14, 2018

To Reference:

Kalytka V.A., Aliferov A.I., Mekhtiev A.D., Nikonova T.Yu. Matematicheskoe opisanie kvantovoi tunnel'noi polyarizatsii v protonnykh poluprovodnikakh i dielektrikakh [Mathematical description of quantum tunneling polarization in proton semiconductors and dielectrics]. *Doklady Akademii nauk vysshei shkoly Rossiiskoi Federatsii – Proceedings of the Russian higher school Academy of sciences*, 2018, no. 3 (40), pp. 7–25. doi: 10.17212/1727-2769-2018-3-7-25.