

Аналитическое исследование нелинейных электрофизических процессов в протонных полупроводниках и диэлектриках

В.А. Калытка

Карагандинский государственный технический университет
(Караганда, Казахстан)

Analytical Investigating of Non-Linear Electrophysical Processes in Proton Semiconductors and Dielectrics

V.A. Kalytka

Karaganda State Technical University (Karaganda, Kazakhstan)

Методами квазиклассической кинетической теории исследован механизм протонно-релаксационной поляризации в кристаллах с водородными связями (КВС), классифицируемых по электрофизическим свойствам как протонные полупроводники и диэлектрики (ППД). На основании уравнения неразрывности тока протонов строится обобщенное нелинейное по полю кинетическое уравнение, позволяющее описывать протонную релаксацию в КВС в широком диапазоне температур (1–1500 К) и напряженностей электрического поля (100 кВ/м — 1000 МВ/м). Предложена схема, позволяющая методом последовательных приближений (по малому безразмерному параметру) строить численные решения обобщенного нелинейного уравнения Фоккера — Планка совместно с уравнением Пуассона. Научно-практическая значимость полученных результатов состоит в применимости данной математической модели, с учетом некоторых экспериментальных допущений, для теоретических исследований механизма ионно-релаксационной поляризации и проводимости в разнородных диэлектрических материалах (слюда, керамика, перовскиты, KDP, DKDP и др.), востребованных в различных областях современной промышленности. В перспективе предложенные методы составят теоретическую основу алгоритмов программно-аппаратного обеспечения, предназначенного для численной оптимизации и компьютерного прогнозирования свойств и параметров функциональных элементов технологических схем различных установок и систем (контрольно-измерительных, электронно-оптических, радиотехнических и др.), работающих в условиях реального производства в широком диапазоне изменения параметров полей и температур.

Ключевые слова: кристаллы с водородными связями (КВС); протонные полупроводники и диэлектрики (ППД); методы квазиклассической кинетической теории; обобщенное нелинейное кинетическое уравнение протонной релаксации и протонной проводимости; метод последовательных приближений.

This paper presents the investigation of the mechanism of nonlinear proton-relaxation polarization in hydrogen-bonded crystals (HBC), classified by their electrophysical properties as proton semiconductors and dielectrics (PSCD), by quasi-classical kinetic theory methods. The generalized kinetic equation that is nonlinear in the field and based on the continuity equation for proton flow is developed to describe the proton relaxation in HBC for a wide range of temperatures (1–1500 K) and electric field strengths (100 kV/m — 1000 MV/m). The proposed scheme (the model) allows to build numerical solutions of the generalized nonlinear Fokker — Planck equation together with the Poisson equation by using the method of successive approximations (at small dimensionless parameter). A scientific and practical significance of the received results consists in the applicability of this mathematical model (with respect to some experimental assumptions) to investigate the mechanism of ion-relaxation polarization and conductivity in heterogeneous dielectric materials (mica, ceramics, perovskites, KDP, DKDP, etc.) which is of high demand in various areas of modern industry. Further research goals are to promote the proposed methods as a theoretical basis for computer algorithms of numerical optimization and prediction of properties and parameters of functional elements and components of industrial equipment and systems working in wide ranges of fields and temperatures.

Key words: hydrogen bonded crystals (HBC); proton semiconductors and dielectrics (PSCD); methods of the quasi-classical kinetic theory; generalized nonlinear kinetic equation of proton relaxation and proton conductivity; method of successive approximations.

Введение

В последние два десятилетия существенную роль в промышленности играют кристаллы с водородными связями (КВС), используемые в радиоэлектронике (элементы электронно-управляемых систем СВЧ-диапазона) [1, 2], оптоэлектронике (нелинейные преобразователи оптических сигналов) [1], лазерной технике (KDP, DKDP [3,4]), электроэнергетике (изоляционные покрытия токоотводящих элементов электрогенераторов ТЭС [5]), электрохимических технологиях [6], биотехнологиях [7, 8] и биомедицине [9].

Проявление у сегнетоэлектриков класса КВС (KDP, DKDP [1,2], триглицинсульфат (ТГС) [10, 11], сегнетова соль [12] и др.) прямоугольной петли гистерезиса (ППГ) с аномально большим временем релаксации остаточной поляризации (до 10 лет) позволяет использовать эти материалы в конденсаторах энергонезависимых быстродействующих запоминающих устройств (ячейки памяти типа DRAM, FeRAM и др.) [13, 14].

Обоснование проблемы исследования

В современной научной литературе в ряде случаев отсутствует глубокое теоретическое исследование механизма переноса электрического заряда в КВС [1]. Недостаточно изучены *нелинейные электрофизические процессы* в КВС, обусловленные туннельной (квантовой) миграционной поляризацией, при низких ($T \approx 70 - 100$ К) и сверхнизких ($T \approx 4 - 25$ К) температурах [15-18]; объемно зарядовой поляризацией в области высоких температур ($T \approx 350 - 550$ К) [19, 20]; структурной перестройкой водородной подрешетки при спонтанной поляризации сегнетоэлектриков (KDP, DKDP), вблизи температуры фазового перехода [21, 22]. Низкотемпературные максимумы тангенса угла диэлектрических потерь для КВС измерить пока вообще не удается [15, 19, 23].

Целью данной работы является построение *обобщенного нелинейного по полю квазиклассического кинетического уравнения* протонной релаксации и анализ влияний нелинейностей этого уравнения на механизм релаксационной поляризации в КВС в широком диапазоне полей и температур.

Первые шаги в этом направлении уже сделаны, но только на основании линеаризованного кинетического уравнения [20, 24, 25], решение которого начиная со второго приближения теории возмущений по малому параметру γ уже на основной частоте переменного поля ω [20] приводит к заметным отклонениям от классических законов дебаевской дисперсии [24, 26, 27].

Разрабатываемый *методологический* аппарат в перспективе будет использоваться нами при построении теоретических спектров комплексной диэлектрической

проницаемости (КДП) и плотности ТСТД с учетом *аномально высоких нелинейностей*, проявляющихся в диапазонах сверхнизких температур (1-10 К) и слабых полей (100-1000 кВ/м); сверхвысоких температур (550-1500 К) и сильных полей (10-1000 МВ/м). В этом случае безразмерный параметр сравнения

$$\zeta_0 = \frac{qE_0 a}{k_B T},$$

где E_0 — модуль напряженности внешнего переменного электрического поля $\vec{E}_{pol}(t)$, a — параметр кристаллической решетки, q — заряд иона (в КВС — протона) [15], удовлетворяет условию $\zeta_0 \approx (0,01 \div 1)$. Тогда диапазон значений малого параметра теории возмущений $\gamma = \frac{\zeta_0 W^{(1)}}{W^{(0)}}$, где $\frac{\zeta_0 W^{(1)}}{W^{(0)}} \leq 1$, существенно расширяется $\gamma \approx (0,001 \div 1)$ [24]. Рекуррентные выражения (8) для кинетических коэффициентов $W^{(1)}$, $W^{(0)}$ приведены ниже.

Обобщенное нелинейное кинетическое уравнение

Исследование кинетики релаксации протонов в потенциальном поле $W_{c,[H^+]}^{(0)}(x)$, возмущенном электрическим полем $E(x;t)$ [1], в отличие от ранее предложенных математических *моделей* различного уровня сложности [15, 17, 19, 20, 24, 26, 27], будем проводить по более упрощенной схеме, опираясь на одномерное уравнение *неразрывности* потока заряженных частиц (в данном случае — протонов),двигающихся в диэлектрике, помещенном в переменное электрическое поле [28]:

Обобщенное нелинейное кинетическое уравнение

Исследование кинетики релаксации протонов в потенциальном поле $W_{c,[H^+]}^{(0)}(x)$, возмущенном электрическим полем $E(x;t)$ [1], в отличие от ранее предложенных математических *моделей* различного уровня сложности [15, 17, 19, 20, 24, 26, 27], будем проводить по более упрощенной схеме, опираясь на одномерное уравнение *неразрывности* потока заряженных частиц (в данном случае — протонов),двигающихся в диэлектрике, помещенном в переменное электрическое поле [28]:

$$q \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial \vec{j}_k}{\partial x} = 0. \tag{1}$$

В формуле (1) $n(x;t)$ — концентрация протонов, в функции переменных x, t [15, 19].

Плотность тока протонов [19] запишем в следующем виде:

$$\vec{j}_k(x;t) = \vec{j}_{cond;x}(x;t) + \vec{j}_{diff;x}(x;t). \tag{2}$$

Здесь $j_{cond;x}(x;t) = qv_{mob}(x;t) \cdot n(x;t)$ — плотность тока проводимости, $v_{mob}(x;t) = \mu_{mob}(x;t) \cdot E(x;t)$ — скорость установившегося переноса протонов;

$\vec{j}_{diff;x}(x;t) = -q \frac{\partial}{\partial x} (D_{diff}(x;t) \cdot n(x;t))$ — плотность диффузионного тока протонов.

Далее, из (2) имеем

$$\vec{j}_x(x;t) = q \left(v_{mob}(x;t) \cdot n(x;t) - \frac{\partial}{\partial x} (D_{diff}(x;t) \cdot n(x;t)) \right). \quad (3)$$

Вычисление скорости вероятности $W^{(\pm)}$ переходов протонов в направлении по полю $W^{(-)}$ и против поля $W^{(+)}$, в продолжение методологии [19], проводим путем разложения в бесконечные степенные ряды по степеням малого параметра

$$\zeta(x;t) = \left| \frac{qE(x;t)a}{2k_B T} \right| < 1.$$

$$v_{mob}(x;t) = \left[\sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{(2l+1)!} \cdot \mu_{mob}^{(2l+1)} \cdot \zeta^{2l}(x;t) \right] \times E(x;t) = \mu_{mob}(x;t) \times E(x;t). \quad (6)$$

В (5) и (6) приняты обозначения ($2l$ и $2l+1$ приближение по величине $\zeta < 1$):

$$D_{diff}^{(2l)} = a^2 W^{(2l)}, \quad \mu_{mob}^{(2l+1)} = \frac{q a^2 W^{(2l+1)}}{k_B T}. \quad (7)$$

В произвольном приближении l по параметру

$$\zeta_0 = \frac{qE_0 a}{2k_B T} < 1 \quad [19];$$

$$W^{(l)}(T) = \frac{V_0}{2} \left(\exp(-X) + \langle D^{(l)} \rangle \right);$$

$$\langle D^{(l)} \rangle = \frac{\Lambda^l \exp(-\Lambda) - X^l \exp(-X)}{X^{l-1} (X - \Lambda)}. \quad (8)$$

В (8) $X = \frac{U_0}{k_B T}$, $\Lambda = \frac{\pi \delta_0 \sqrt{mU_0}}{\hbar \sqrt{2}}$; U_0 — высота потенциального барьера (энергия активации протона на водородной связи); δ_0 — ширина потенциально-го барьера; ν_0 — линейная частота собственных колебаний протона в потенциальной яме; m — масса протона.

Наиболее эффективным методом численного расчета параметров U_0, ν_0, δ_0 является метод минимизации функции сравнения [15, 23, 25].

На основании (1), (3), (5), (6) строим обобщенное нелинейное по полю $E(x;t)$ кинетическое уравнение

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} (D_{diff}(x;t) \cdot n(x;t)) - \frac{\partial}{\partial x} (v_{mob}(x;t) \cdot n(x;t)). \quad (9)$$

Для модели блокирующих электродов $\vec{j}_x(0;t) = \vec{j}_x(d;t) = 0$, где d — толщина кристалла [1],

Тогда

$$W^{(\pm)}(x;t) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(\mp 1)^l}{l!} \cdot W^{(l)} \cdot \zeta^l(x;t). \quad (4)$$

Переменный коэффициент диффузии

$$D_{diff}(x;t) = \frac{W^{(-)}(x;t)}{W^{(+)}(x;t)} \quad \text{и скорость}$$

$v_{mob}(x;t) = a(W^{(-)}(x;t) - W^{(+)}(x;t))$ будем рассчитывать по методу [19] с учетом формулы (4) в следующем виде:

$$D_{diff}(x;t) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{(2l)!} \cdot D_{diff}^{(2l)} \cdot \zeta^{2l}(x;t); \quad (5)$$

согласно формуле (3) запишем граничное условие для уравнения (9):

$$\left[v_{mob}(x;t) \cdot n(x;t) - \frac{\partial}{\partial x} (D_{diff}(x;t) \cdot n(x;t)) \right] \Big|_{x=\{0;d\}} = 0. \quad (10)$$

Уравнение Пуассона гласит [15, 20]:

$$\frac{\partial E(x;t)}{\partial x} = \frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_{\infty}} \cdot \rho(x;t). \quad (11)$$

В (11) $\rho(x;t) = n(x;t) - n$ есть концентрация протонов, избыточная над их равновесной концентрацией n_0 ; ϵ_{∞} — высокочастотная диэлектрическая проницаемость. Граничное условие для уравнения (11) принимаем в следующем виде [15, 20]:

$$\int_0^d E(x;t) dx = V_0 \cdot \exp(i\omega t), \quad (12)$$

где $V_0 = E_0 d$; ω — амплитуда и круговая частота ЭДС. В начальный момент времени [15, 20]

$$n(x;0) = n_0. \quad (13)$$

Решение уравнения (9) в общем случае будем строить методом последовательных приближений, в виде разложения в бесконечный степенной ряд по степеням параметра $\zeta_0 = \frac{qE_0 a}{2k_B T} < 1$. Тогда

$$n(x;t) = \sum_{s=0}^{\infty} n^{(s)}(x;t) \cdot \zeta_0^s. \quad (14)$$

Подстановка рядов (5), (6), (14) в (9)–(13) позволяет аналитически исследовать кинетическое уравнение (9) в различных приближениях по полю $E_{pol}(t)$. Отметим, что «нулевое» по параметру ζ_0 приближе-

ние в (14) приводит к преобразованию *обобщенного нелинейного уравнения* (9) к наиболее простому формальному виду, соответствующему линеаризованному (по объемной плотности заряда) уравнению Фоккера — Планка [15, 20, 26, 27].

Предложенная в настоящей работе схема решения *обобщенного нелинейного кинетического уравнения* (9) при определенных модельных модернизациях может быть использована при аналитических исследованиях *нелинейной релаксационной поляризации* для более широкого класса диэлектрических материалов с *ионной проводимостью* (циркониевая и корундо-циркониевая керамика (КЦК); перовскиты; периодаты щелочных металлов [29–34]; сегнетоэлектрики KDP, DKDP [35,36]).

Выводы

1. Построено *обобщенное квазиклассическое кинетическое уравнение* (9), описывающее механизм *нелинейной протонно-релаксационной поляризации* в кристаллах с водородными связями (КВС), в ши-

роком диапазоне температур (1–1500 К) и напряженностей поляризующего поля (100 кВ/м — 1000 МВ/м). Построены нелинейные по полю выражения для коэффициентов диффузии (5) и подвижности (6). Предложена схема для численного решения уравнения (9) методом последовательных приближений (14). Обоснована эффективность этого метода.

2. Разработана физико-математическая модель *нелинейной релаксационной поляризации и проводимости* для широкого класса твердых диэлектриков с ионной проводимостью: КВС, включая сегнетоэлектрики с протонной проводимостью (KDP, DKDP); керамика; перовскиты и др.

3. Заложены теоретические основы методов компьютерного прогнозирования свойств и параметров разнородных функциональных элементов (на основе диэлектрических материалов) технологических схем устройств, в зависимости от внешних условий (амплитуда и частота ЭДС, магнитные поля, механические напряжения, температура и др.).

Библиографический список

1. Тонконогов М.П. Диэлектрическая спектроскопия кристаллов с водородными связями. Протонная релаксация // Успехи физических наук. 1998. Т. 168, №1.
2. Воротилов К.А., Мухортов В.М., Сигов А.С. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства : монография / под ред. А.С. Сигова. М., 2011.
3. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М., 1995.
4. Беспалов В.И., Бредихин В.И., Ершов В.П., Кацман В.И., Киселева Н.В., Кузнецов С.П. Оптические свойства кристаллов KDP и DKDP, выращенных с большой скоростью // Квантовая электроника. 1982. Т. 9, №11.
5. Антонова А.М., Воробьев А.В., Ляликов Б.А. К выбору материалов для нетрадиционной тепловой изоляции оборудования ТЭС и АЭС // Энергетика: экология, надежность, безопасность : материалы XIV Всероссийской научно-технической конференции. Томск, 2008.
6. Demin A., Denyushkina L.A. Proceedings on International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells. 1997. 2–5 June. Aachen, Germany. Pennington, NG, USA.
7. Li P, Ducheyne P, Biomed J. Mater. Res., V. 41. 1998.
8. Groot K. de, Wolke J.G.C., Jansen J.A.. J. Eng. Med. V. 212. 1998.
9. Kobayashi T., Ohgaki M., Nakamura S., Yamashita K. Bioceramics. V. 12. 1999.
10. Прасолов Б.Н., Сафонова И.А. Влияние скорости и направления прохождения фазового перехода второго рода на диэлектрические потери в кристаллах ТГС // Известия АН СССР. Серия: Физика. 1993. Т. 57.
11. Яценко О.Б., Чудотворцев И.Г., Стеханова Ж.Д., Миловидова С.Д., Рогазинская О.В. Плотность и содержание воды в кристаллах триглицинсульфата // Вестник Воронежского гос. ун-та. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2006. № 2.
12. Рогазинская О.В., Миловидова С.Д., Сидоркин А.С., Чернышев В.В., Бабичева Н.Г. Свойства нанопористого оксида алюминия с включениями триглицинсульфата и сегнетовой соли // Физика твердого тела. 2009. Т. 51, №7.
13. Kaneko Y., Nishitani Y., Tanaka H., Ueda M., Kato Y., Tokumitsu E., Fujii E. // J. Appl. Phys. 110, 084106 (2011).
14. Yoon S.M., Yang S., Park S.H.K. // J. Electrochem. 158, H892 (2011).
15. Калытка В.А., Коровкин М.В. Протонная проводимость : монография. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2015. URL: <http://www.lap-publishing.com>.
16. Калытка В.А., Коровкин М.В. Квантовые эффекты при протонной релаксации в области низких температур // Известия вузов. Физика. 2016. Т. 59, № 7.
17. Калытка В.А., Никонова Т.Ю. Нелинейные электрофизические свойства протонных полупроводников и диэлектриков // Актуальные проблемы электронного приборостроения (АПЭП 2016) : материалы XIII Международной научно-практической конференции. Т. 2: Электронно-физическая секция. Новосибирск, 2016
18. Калытка В.А., Баймуханов З.К., Алиферов А.И., Мехтиев А.Д. Зонная структура энергетического спектра и волновые функции протона в диэлектриках с протонной проводимостью // Доклады Академии наук высшей школы

Российской Федерации. 2017. № 2 (35). DOI: 10.17212/1727-2769-2017-2-18-31.

19. Калытка В.А., Коровкин М.В. Дисперсионные соотношения для протонной релаксации в твердых диэлектриках // Известия вузов. Физика. 2016. Т. 59, № 12.

20. 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). DOI: 10.17212/1727-2769-2016-3-7-21.

21. Кулагин И.А., Ганеев Р.А., Тугушев Р.И., Ряснянский А.И., Усманов Т. Компоненты тензора нелинейных восприимчивостей третьего порядка нелинейно-оптических кристаллов KDP, DKDP и LiNbO_3 // Квантовая электроника. 2004. Т. 34, № 7.

22. Белоненко М.Б. Особенности нелинейной динамики лазерного импульса в фоторефрактивном сегнетоэлектрике с водородными связями // Квантовая электроника. 1998. Т. 25, № 3.

23. 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.

24. Калытка В.А., Коровкин М.В., Мехтиев А.Д., Алькина А.Д. Детальный анализ нелинейных диэлектрических потерь в протонных полупроводниках и диэлектриках // Вестник Московского гос. областного ун-та. Серия: Физика-математика. 2017. №4. DOI: 10.18384-2310-7251-2017-4-39-54.

25. Kalytka V.A., Korovkin M.V., Aliferov A.I., Bashirov A.V., Talaspekov D.R. The scheme of numerical optimization of the parameters of electrophysical processings in heterogeneous solid elements // Вестник Карагандинского университета. Серия: Физика. 2018. № 2(90)/2018.

26. Калытка В.А., Коровкин М.В., Мехтиев А.Д., Юрченко А.В. Нелинейные поляризационные эффекты в ди-

электриках с водородными связями // Известия вузов. Физика. 2018. Т. 61, № 4.

27. Калытка В.А. Нелинейные кинетические явления при поляризации твердых диэлектриков // Вестник Московского гос. областного ун-та. Серия: Физика-математика. 2018. №2. DOI: 10.18384/2310-7251-2018-2-61-75.

28. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Курс теоретической физики. М., 1976. Т. 5. Статистическая физика.

29. Reijers R., Haije W. Literature review on high temperature proton conducting materials // Energy research Centre of the Netherlands. 2008.

30. Glöckner R., Neiman A., Larring Y., Norby T. Protons in $\text{Sr}_3(\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_{2-x})\text{O}_{9-1,5x}$ perovskite // Solid State Ionics. 1999. V. 125.

31. Ziegler J.F., Biersack J.P., Ziegler M.D., SRIM. The Stopping and Range of Ions in Matter. 2012.

32. Анненков Ю.М., Ивашутенко А.С., Власов И.В., Кабышев А.В. Электрические свойства корундо-циркониевой керамики // Известия Томского политехнического ун-та. 2005. Т. 308, № 7.

33. Кыгин В.Г., Кульбачинский В.А., Кондратьева Д.Ю., Павликов А.В., Григорьев А.Н., Манкевич А.С., Корсаков И.Е. Прыжковый перенос дырок в керамических образцах CuCrO_2 , легированного магнием // Ученые записки физического факультета Московского университета. 2018. №1.

34. Khang V.C., Korovkin, M.V., Ananyeva L.G. 20th International Scientific Symposium of Students, Postgraduates and Young Scientists on Problems of Geology and Subsurface Development IOP Conference Series-Earth and Environmental Science. 2016. V. 43.

35. Левин А.А., Долин С.П., Зайцев А.Р. Распределение заряда, поляризация и свойства сегнетоэлектриков типа KN_2PO_4 (KDP) // Химическая физика. 1996. Т. 15.

36. Лебедев Н.Г., Белоненко М.Б. Строение и электронная структура сегнетоэлектриков KDP-типа // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия: Математика, физика. 1997. № 2.