

УДК 534.014.5

## Нелинейные квантовые явления при поляризации нанометровых слоев протонных полупроводников и диэлектриков

В.А. Калытка

Карагандинский технический университет (Караганда, Казахстан)

## Nonlinear Quantum Phenomena During the Polarization of Nanometer Layers of Proton Semiconductors and Dielectrics

V.A. Kalytko

Karaganda Technical University (Karaganda, Kazakhstan)

Исследуется влияние структуры и параметров вырожденного квазидискретного энергетического спектра релаксаторов (протонов) на механизм *нелинейной квантовой диффузионной* поляризации в наноразмерных слоях кристаллов водородными связями (КВС) в широком диапазоне варьирования параметров полей (100 кВ/м – 1000 МВ/м) и температур (0–1550 К). Температурная зависимость квантовой прозрачности параболического потенциального барьера для протонов рассчитывается с помощью квантового канонического распределения Гиббса с учетом зонной структуры энергетического спектра протонов, двигающихся в одномерном потенциальном поле кристаллической решетки (в одномерном поле водородной связи) и не взаимодействующих между собой (идеальный протонный газ, находящийся в равновесии с анионной подреткой). Учтено влияние «нулевых» колебаний протонов на температурные зависимости кинетических коэффициентов протонной подсистемы в КВС. Обнаружено, что туннелирование протонов продолжает определенным образом сказываться на кинетике *нелинейной* объемно-зарядовой поляризации в КВС и в области высоких (150–550 К) и сверхвысоких (550–1550 К) температур при толщинах кристаллических слоев от 1 до 10 нм. Результаты теоретических исследований в перспективе найдут применение при прогнозировании свойств сегнетоэлектриков класса КВС (KDP, DKDP) и при исследованиях *нелинейных оптических эффектов второго порядка* для техники фемтосекундных лазеров.

**Ключевые слова:** кристаллы с водородными связями (КВС), протонные полупроводники и диэлектрики (ППД), нелинейная квантовая диффузионная поляризация, нелинейная объемно-зарядовая поляризация, туннелирование протонов в КВС, квантовая прозрачность потенциального барьера, квантовое каноническое распределение Гиббса, ансамбль не взаимодействующих протонов, коэффициенты диффузии и подвижности протонов, нелинейные оптические процессы второго порядка.

This paper investigates the influence of the structure and parameters of the degenerate quasi-discrete energy spectrum of relaxers (protons) on the mechanism of nonlinear quantum diffusion polarization in nanoscale layers of hydrogen bonded crystals (HBC) in a wide range of parameters of fields (100 kV/m – 1000 MV/m) and temperatures (0–1550 K). The temperature dependence of the quantum transparency of the parabolic potential barrier for protons in HBC is calculated using the Gibbs quantum canonical distribution for the ensemble of non-interacting protons (ideal proton gas balanced with the ions of anion sub-lattice) moving in an one-dimensional potential field of a crystalline lattice (in the field of hydrogen bonds) with a zone structure distributed by energy levels. The influence of "zero" oscillations of protons on the temperature dependences of the proton subsystem kinetic coefficients in HBC is considered. It is revealed that proton tunneling influences the nonlinear space-charge polarization kinetics in HBC at high (150–550 K) and ultrahigh (550–1550 K) temperatures when crystalline layer thickness ranges from 1 to 10 nm. The results of theoretical studies (based on earlier experiments) are bound to be prospective for the prediction of HBC-class (KDP, DKDP) ferroelectrics properties, studying the second-order nonlinear optical effects of femtosecond lasers, and the development of memory cells for non-volatile high-speed memory devices.

**Key words:** hydrogen bonded crystals (HBC), proton semiconductors and dielectrics (PSCD), nonlinear quantum diffusion polarization, nonlinear space-charge polarization, tunneling of the protons in HBC, quantum transparency of potential barrier for the protons in HBC, Gibbs quantum canonical distribution; an ensemble of non-interacting protons, proton sub-lattice in HBC, degenerate quasi-discrete energy spectrum of relaxers (protons) in HBC, diffusion and mobility coefficients of protons; nonlinear optical processes of the second order (femtosecond lasers).

DOI: 10.14258/izvasu(2021)4-05

**Введение**

В современной промышленности значительную роль играют композиционные твердотельные материалы на основе кристаллов с водородными связями (КВС), применяемые в *микроэлектронике* (полевые транзисторы, резонансные туннельные диоды, МДП, МПМ-структуры [1], ячейки памяти энерго-независимых запоминающих устройств (DRAM, FeRAM) с аномально высокими временами сохранения остаточной поляризации [2–3], электрохимии (твердотельные электролиты) [4–5], конденсаторной технике [6], *физикохимических* технологиях [7–9], *лазерной* технике (регуляторы параметров излучения и электрические затворы (KDP)) [10–12], изоляционной и кабельной технике [13] и др.

Отдельный **научный** интерес (как прикладной, так и фундаментальный) представляют аномальные высокие *электрофизические нелинейности*, проявляющиеся в КВС в диапазоне сильных полей (10–1000 МВ/м) и сверхвысоких температур (550–1550 К) — *нелинейная объемно-зарядовая поляризация* и слабых полей (100–1000 кВ/м) и сверхнизких температур (1–10 К) — *нелинейная квантовая поляризация* [1, 14, 15], и обусловленные взаимодействиями релаксационных мод различных порядков (кратных частоте поляризующего поля  $\omega$ ), начиная со второго приближения ( $k \geq 2$ ) теории возмущений (по безразмерному малому параметру  $\gamma \approx 0,001 \div 0,1$  [1]) и их влияниями на диэлектрическую проницаемость и проводимость [1, 14].

**1. Обоснование актуальности и научно-практической значимости развиваемой проблемы. Постановка задачи исследования**

Механизм формирования *низкотемпературной* (50–100 К) *квантовой* поляризации в КВС, обусловленной туннелированием протонов внутри и между ионами анионной подретки, достаточно хорошо исследован с точки зрения квазиклассической кинетической теории [1, 14, 15], позволяющей с высокой степенью точности определить влияния параметров релаксаторов (энергия активации, равновесная концентрация протонов, ширина потенциального барьера, частота колебаний протонов на водородной связи) на скорость вероятности туннелирования протонов и на свойства температурных спектров термостимулированных токов деполяризации (ТСТД) и частотно-температурных спектров диэлектрических потерь в зависимости от толщины кристалла [14, 15].

Однако из-за ряда модельных ограничений остается еще не до конца исследованным на теоретическом уровне вопрос о проявлении квантовых процессов в КВС в области высоких (150–550 К) и сверхвысоких (550–1500 К) температур, когда туннелирование протонов продолжает определенным образом влиять на кинетику *нелинейной* объемно-зарядовой поляризации [15].

В [16] путем квантово-механических расчетов показано, что в наноразмерных слоях КВС возникают эффекты аномальных смещений низкотемпературных теоретических максимумов плотности ТСТД (70–100 К) в сторону сверхнизких температур (4–25 К). У высокотемпературных максимумов (250–550 К) этот эффект не проявляется [16]. Однако в [15] также теоретически установлено влияние квантового туннелирования протонов на времена релаксации при поляризации в сильных полях (10–1000 МВ/м) в области сверхвысоких температур (550–1500 К) [15, с. 74, 80, 81]. Ввиду того что в [15, 17] спектр энергий протонов в модельном кристалле принимался квазинепрерывным [15, с. 74; 17, с. 37], напрямую исследовать влияние квантового туннелирования на структуру энергетического спектра высокотемпературных релаксаторов и, соответственно, на частотно-температурные спектры диэлектрических потерь в области сверхвысоких температур пока не удается. Таким образом, для формирования полноценных теоретических представлений о квантовых явлениях при поляризации наноразмерных слоев (1–10 нм) протонных полупроводников и диэлектриков (ППД) возникает необходимость в более строгих, чем в [15, 16], исследованиях влияний параметров кристаллического потенциального поля на вероятность туннельных переходов протонов.

**Целью** данной работы являются разработка основ физико-математической модели и численное исследование влияний квантового туннелирования на параметры структуры и свойства квазидискретного энергетического спектра протонов и на кинетические коэффициенты протонной подсистемы при *квантовой диффузионной* поляризации КВС в широком диапазоне полей (100 кВ/м – 1000 МВ/м) и температур (0–1550 К). Данный тип поляризации связан с *диффузионно-релаксационным* переносом основных носителей заряда (в КВС-протонах) по водородным связям в направлении силовых линий внешнего электрического поля [1]. При *квантовой диффузионной* поляризации основной вклад в смещения протона вдоль линии связи вносит *туннелирование* (квантовые переходы) [15, выражение (1.2), с. 74]. При *термической диффузионной* поляризации смещения протона происходят в основном за счет *термической* активации (классические переходы) [15, с. 73].

Результаты исследований в перспективе найдут применение при разработке схем численной оптимизации параметров структуры и при прогнозировании свойств сегнетоэлектриков класса КВС (KDP, DKDP). В частности, при исследованиях *эффектов*, связанных с влиянием на *нелинейные оптические процессы второго порядка* (генерация второй гармоники, параметрическая генерация и усиления света, смещение частот, электрооптический эффект) *нелинейностей более высокого порядка* (эффект самовоз-

действия лазерного излучения), **актуально** для техники фемпсекундных лазеров [18]. На настоящее время накоплен достаточно большой объем экспериментального материала по протонной проводимости, исследованной в основном с точки зрения электрохимии и физикохимии [4, 5, 7–9], однако теоретических работ, направленных на электротехнические приложения данного явления (в том числе применительно к вопросам высокой ионной проводимости в керамики и др.) [6], не так много.

**Научно-практическая** значимость развиваемых в данной статье методов состоит в разработке единых алгоритмов, позволяющих не только анализировать, но и прогнозировать результаты экспериментов.

## 2. Описание физико-математической модели квантовой диффузионной поляризации

Математическое описание кинетически протонной релаксации и проводимости в КВС будем строить на основании экспериментально установленных допущений [1, с. 63; 15, с. 72, 73], пренебрегая протон-фононным и протон-протонным взаимодействием (идеальный протонный газ, находящийся в равновесии с ионами анионной подретки). Направление силовых линий электрического поля  $E$  принимается по кристаллической оси  $C$ .

Принимаем потенциальный рельеф протона в КВС одномерным  $W_{(C;H^+)}(x)$  с потенциальными барьера-

ми  $\widehat{W}_{(C;H^+),j}(x) = U_0 \left( 1 - \frac{4(x - \bar{x}_{0,j})^2}{\delta_0^2} \right)$  и потенциаль-

ными ямами  $\widetilde{W}_{(C;H^+),j}(x) = \frac{m\omega_0^2(x - \bar{x}_{0,j})^2}{2}$  параболической формы [19, с. 23]. Здесь:  $\bar{x}_{0,j} = ja$ ,

$\bar{x}_{0,j} = \bar{x}_{0,j} + \frac{a}{2} = \left( j + \frac{1}{2} \right) a$ ,  $j = \{1; 2; 3; \dots; N_w\}$ ,  $a$  — параметр

кристаллической решетки,  $N_w$  — полное количество потенциальных ям в модели [19, с. 23],  $U_0$  — высота потенциального барьера, сравнимая с энергией активации протонов на водородной связи,  $\delta_0$  — ширина потенциального барьера,  $\omega_0$  — круговая частота колебаний протона в потенциальной яме,  $m$  — масса протона [19, с. 20]. При этом область изменения координаты релаксатора (протона) —  $-\infty < x < \infty$ , к кристаллу относится область  $0 \leq x \leq d$ , где  $d$  — толщина кристалла [19, с. 20].

Полагая энергетический спектр протонов в изолированной потенциальной яме квазидискретным

$E_n^{(0)} = \hbar\omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right)$ , когда  $|E_{n\pm 1}^{(0)} - E_n^{(0)}| = \hbar\omega_0 \geq k_B T$ , в силу

$E_0^{(0)} = \frac{1}{2} \hbar\omega_0 < U_0$  [19, с. 19], определяем квантовую

прозрачность параболического потенциального барьера в ВКБ-приближении

$D(U_0; E_n^{(0)}) = \exp \left( - \frac{\pi \delta_0 \sqrt{m} (U_0 - E_n^{(0)})}{\hbar \sqrt{2U_0}} \right)$ . Здесь ис-

пользованы выражения  $D(U_0; E_n^{(0)}) = \exp(-2\eta_n)$ ,

$\eta_n = \eta_{j,n} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \int_{b_{j,n}}^{a_{j+1,n}} \sqrt{\widehat{W}_{(C;H^+),j}(x) - E_n^{(0)}} dx$ ,

$b_{j,n} = \bar{x}_{0,j} - \frac{\delta_0}{2} \sqrt{1 - \frac{E_n^{(0)}}{U_0}}$ ,  $a_{j+1,n} = \bar{x}_{0,j} + \frac{\delta_0}{2} \sqrt{1 - \frac{E_n^{(0)}}{U_0}}$  [19, с. 25].

Учитываем эффект расщепления уровней энергии изолированной потенциальной ямы  $E_n^{(0)}$  в энергетические зоны номера  $n$ , включающие  $N_w$  уровней энергии каждая, с номерами от  $s=1$  до  $s=N_w$  уровней энергии внутри  $n$ -й энергетической зоны согласно спектральному уравнению

$E_{n,s}^{(0)} = E_n^{(0)} + \frac{2E_0^{(0)}}{\pi} \sqrt{D(U_0; E_n^{(0)})} \cos \left( \frac{\pi s}{N_w + 1} \right)$  [19, с. 25].

Для модели движения протона с энергиями

$E_{n,s}^{(0)}$  в кристаллическом потенциальном поле, возмущенном слабым однородным электрическим полем напряженности  $E(t)$ , когда

$\widehat{W}_{(C;H^+),j}^{(\pm)}(x) = U_0 \left( 1 - \frac{4(x - \bar{x}_{0,j})^2}{\delta_0^2} \right) \pm |\Delta U(t)|$ ,

$\widetilde{W}_{(C;H^+),j}^{(\pm)}(x) = \frac{m\omega_0^2(x - \bar{x}_{0,j})^2}{2} \pm |\Delta U(t)|$ , вводим безразмер-

ные малые параметры  $\xi(t) = \frac{|\Delta U(t)|}{k_B T} < 1$ ,  $\eta(t) = \Lambda \frac{|\Delta U(t)|}{U_0} < 1$

Здесь  $\Lambda = \frac{\pi \delta_0 \sqrt{m}}{\hbar \sqrt{2}} \sqrt{U_0}$ ,  $|\Delta U(t)| = \frac{qE(t)a}{2}$  — по-

правка к потенциалам  $\widehat{W}_{(C;H^+),j}(x)$ ,  $\widetilde{W}_{(C;H^+),j}(x)$ ,  $q$  — заряд протона. Применение знаков « $\mp$ » означает приращение потенциальной энергии протона при его перемещениях в направлении по полю « $-$ » и против поля « $+$ » соответственно. Тогда в ВКБ-приближении

$$D(U_0 \pm |\Delta U|; E_{n,s}^{(0)}) = \exp \left( - \frac{\pi \delta_0 \sqrt{m} (U_0 \pm |\Delta U| - E_{n,s}^{(0)})}{\hbar \sqrt{2U_0}} \right). \quad (1)$$

Статистическое усреднение прозрачности (1) будем проводить с помощью квантового канонического распределения Гиббса [20] в диапазоне дискретных значений энергий  $E_{n_{\min},s_{\min}}^{(0)} \leq E_{n,s}^{(0)} \leq E_{n_{\max},s_{\max}}^{(0)}$ ,

при  $E_{n_{\min},s_{\min}}^{(0)} = E_{0:N_W}^{(0)} \rightarrow E_0^{(0)} = \frac{1}{2}\hbar\omega_0$ ,  
 $E_{n_{\max},s_{\max}}^{(0)} = E_{n_{\max};1}^{(0)} = (2n_{\max} + 1)E_0^{(0)} \leq U_0$ . Тогда

$$\langle D(U_0 \pm |\Delta U|; E_{n,s}^{(0)}) \rangle \approx \frac{\sum_{n=0}^{n_{\max}} \sum_{s=1}^{N_W} \exp\left(-\frac{E_{n,s}^{(0)}}{k_B T}\right) \times D(U_0 \pm |\Delta U|; E_{n,s}^{(0)})}{\sum_{n=0}^{n_{\max}} \sum_{s=1}^{N_W} \exp\left(-\frac{E_{n,s}^{(0)}}{k_B T}\right) + \Delta Z_{pr}^{(0)}}. \quad (2)$$

В (2) индекс  $n_{\min}$  соответствует минимальному номеру  $n$  уровня энергии в поле изолированной потенциальной ямы параболической формы и равен нулю, поскольку  $E_{n_{\min}}^{(0)} = E_0^{(0)} = \frac{1}{2}\hbar\omega_0$ . Максимальный номер уровня энергии  $n_{\max}$  в спектре  $E_n^{(0)}$  должен удовлетворять нестрогому неравенству  $E_{n_{\max}}^{(0)} = \hbar\omega_0 \left(n_{\max} + \frac{1}{2}\right) \leq U_0$

и равняется целочисленной части от параметра  $\frac{U_0}{E_0^{(0)}} - 1$ . При построении (2) учтено выражение для равновесной матрицы плотности для ансамбля невзаимодействующих релаксаторов (протонов)

$$\rho_{pr,(n,s)}(E_{n,s}^{(0)}) = N_{pr,F} [Z_{pr}^{(0)}]^{-1} \times \exp\left(-\frac{E_{n,s}^{(0)}}{k_B T}\right) \times \tilde{\Gamma}(E_{n,s}^{(0)}). \quad (3)$$

В (3)  $N_{pr,F}$  — полное количество протонов, движущихся с заданной энергией активации  $U_0$ ;  
 $Z_{pr}^{(0)} = \sum_{n=0}^{n_{\max}} \sum_{s=1}^{N_W} \exp\left(-\frac{E_{n,s}^{(0)}}{k_B T}\right) \times \tilde{\Gamma}(E_{n,s}^{(0)}) + \Delta Z_{pr}^{(0)}$  — статистическая сумма протонной подсистемы;  $\tilde{\Gamma}(E_{n,s}^{(0)})$  — кратность вырождения уровней энергии в диапазоне  $0 < E_{0:N_W}^{(0)} \leq E_{n,s}^{(0)} \leq E_{n_{\max};1}^{(0)} < U_0$ ;  $\Delta Z_{pr}^{(0)} = \Delta Z_{pr,1}^{(0)} + \Delta Z_{pr,2}^{(0)}$  — составляющая статистической суммы  $Z_{pr}^{(0)}$ , связанная с квантовыми статистическими распределениями протонов по уровням энергии в диапазонах  $U_0 < E_{m_{\min}}^{(0)} \leq E_m^{(0)} \leq E_{m_{\max}}^{(0)} < U_{\max}$  и  $U_{\max} < E_{l_{\min}}^{(0)} \leq E_l^{(0)} < \infty$ , где  $U_{\max}$  — работа выхода протона из кристалла. Энергетическим уровням  $E_m^{(0)}$ ,  $E_l^{(0)}$

соответствуют значения  $\eta_m < 0$ ,  $\eta_l < 0$ .  
 $\Delta Z_{pr,1}^{(0)} = \sum_{m=n_{\min}}^{\max} \exp\left(-\frac{(\quad)}{k_B T}\right)$ ,  $\Delta Z_{pr,2}^{(0)} = \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max} \rightarrow \infty} \exp\left(-\frac{E_l^{(0)}}{k_B T}\right)$ .

В диапазоне  $U_0 \leq E_m^{(0)} \leq U_{\max}$  и  $U_{\max} < E_l^{(0)} < \infty$  структура спектра энергий протона принципиально отличается от *зонной* и описывается спектральными уравнениями, не согласующимися с  $E_{n,s}^{(0)}$ . Вывод данных спектральных уравнений представляет собой дополнительную задачу, требующую принципиально другого подхода к расчету инвариант  $\eta_n$  математической модели.

Принимаем кратность вырождения уровней энергии  $E_{n,s}^{(0)}$  в пределе  $\tilde{\Gamma}(E_{n,s}^{(0)}) \rightarrow 1$  [20] в соответствии с классическим аналогом для *числа состояний*

$$d\Gamma(E^{(0)}) = \frac{d\Gamma(E^{(0)})}{dE^{(0)}} dE^{(0)} \rightarrow \frac{\Delta\Gamma(E^{(0)})}{\Delta E^{(0)}} dE^{(0)} \rightarrow \exp\left(\frac{S}{k_B}\right) \times \frac{dE^{(0)}}{\Delta E^{(0)}} \quad [20, \text{с. 39, с. 43}],$$

с учетом квантовой размытости состояний  $\Delta E^{(0)}$  с энергией  $E^{(0)}$ , с использованием энтропии  $S(E) = k_B \ln(\Delta\Gamma(E)) \geq 0$ , в котором  $\Delta E^{(0)} \rightarrow const$ .

Если энтропия состояний  $E^{(0)}$  асимптотически стремится к нулю, то *спектральная плотность рас-*

пределения уровней  $E^{(0)}$  также принимается приближенно  $\Delta\Gamma(E^{(0)}) = \exp\left(\frac{S}{k_B}\right) \rightarrow 1$  [20, с. 97]

и  $d\Gamma(E^{(0)}) \rightarrow dE^{(0)} \cdot const$ , откуда определенная

с помощью классического микроканонического распределения Гиббса  $w_{pr}(E^{(0)}) = A \cdot \exp\left(-\frac{E^{(0)}}{k_B T}\right)$  [20, с. 26] эле-

ментарная вероятность обнаружения протона в интервале энергий  $(E^{(0)}; E^{(0)} + dE^{(0)})$  принимает вид

$$dW_{pr}(E^{(0)}) = A \cdot \exp\left(-\frac{E^{(0)}}{k_B T}\right) \times d\Gamma(E^{(0)}) \rightarrow [Z_{pr,cl}^{(0)}]^{-1} \times \exp\left(-\frac{E^{(0)}}{k_B T}\right) \times dE^{(0)},$$

где  $Z_{pr,cl}^{(0)} = A \cdot const = \int_0^\infty \exp\left(-\frac{E^{(0)}}{k_B T}\right) \times dE^{(0)} = k_B T$  —

[15, с. 72, 73] в силу  $X = \frac{U_0}{k_B T} \cong (10 \div 1000)$ , когда

статистический интеграл, характеризующий классическое распределение протонов в КВС по энергиям.

$\xi = \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right) \ll 1$ , выполняются условия

Выполним сопоставление статистического интеграла протонной подсистемы  $Z_{pr,cl}^{(0)} = Z_{pr,cl,1}^{(0)} + Z_{pr,cl,2}^{(0)}$ ,

$Z_{pr,cl,2}^{(0)} = k_B T \xi \rightarrow 0$ ,  $Z_{pr,cl,1}^{(0)} = k_B T(1 - \xi) \rightarrow Z_{pr,cl}^{(0)} = k_B T$ .

$$Z_{pr,cl,1}^{(0)} = \int_0^{U_0} \exp\left(-\frac{E^{(0)}}{k_B T}\right) dE^{(0)} \equiv k_B T \left(1 - \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right)\right),$$

$$\text{Численный расчет сумм } Z_{pr,1}^{(0)} = \sum_{n=0}^{n_{\max}} \sum_{s=1}^{N_W} \exp\left(-\frac{E_{n,s}^{(0)}}{k_B T}\right)$$

$$Z_{pr,cl,2}^{(0)} = \int_{U_0}^\infty \exp\left(-\frac{E^{(0)}}{k_B T}\right) dE^{(0)} \equiv k_B T \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right) \text{ и статисти-$$

при  $T = (0 \div 1500)$  К согласно  $d \approx 2N_W a - \delta_0$  позволяет на множествах параметров  $U_0 \approx (0,01 \div 1)$  эВ,  $\nu_0 = (10^{12} \div 10^{13})$  Гц,  $a \approx 10^{-10}$  м,  $\delta_0 = (0,85 \div 1) \cdot 10^{-10}$  м,

стической суммы  $Z_{pr}^{(0)} = Z_{pr,1}^{(0)} + Z_{pr,2}^{(0)}$  с компонентами

$$d = (10^{-9} \div 10^{-4}) \text{ м перейти к аппроксимации } Z_{pr,21}^{(0)} = \sum_{m=m_{\min}}^{m_{\max}} \exp\left(-\frac{E_m^{(0)}}{k_B T}\right) \rightarrow 0, Z_{pr,22}^{(0)} = \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max} \rightarrow \infty} \exp\left(-\frac{E_l^{(0)}}{k_B T}\right) \rightarrow 0,$$

$$Z_{pr,1}^{(0)} = \sum_{n=0}^{n_{\max}} \sum_{s=1}^{N_W} \exp\left(-\frac{E_{n,s}^{(0)}}{k_B T}\right), Z_{pr,2}^{(0)} = Z_{pr,21}^{(0)} + Z_{pr,22}^{(0)}.$$

Поскольку, по данным экспериментов, в КВС в диапазоне температур  $T = (50 \div 550)$  К измеренные значения энергии активации протонов  $U_0 \approx (0,01 \div 1)$  эВ

откуда, как и в случае классической статистики,  $Z_{pr,1}^{(0)} \rightarrow Z_{pr}^{(0)}$ . Далее, подставляя (1) в (2), имеем

$$D_{quant}^{(\pm)}(T; t) = \left\langle D(U_0 \pm |\Delta U|; E_{n,s}^{(0)}) \right\rangle = \exp(\mp \eta(t)) \times \left\langle D(U_0; E_{n,s}^{(0)}) \right\rangle. \quad (4)$$

В (4) приняты обозначения

$$\eta(t) = \Lambda \frac{|\Delta U(t)|}{U_0} < 1, D(U_0; E_{n,s}^{(0)}) = \exp\left(-\frac{\pi \delta_0 \sqrt{m} (U_0 - E_{n,s}^{(0)})}{\hbar \sqrt{2U_0}}\right),$$

$$D_{quant}^{(0)}(T) = \left\langle D(U_0; E_{n,s}^{(0)}) \right\rangle = \frac{\sum_{n=0}^{n_{\max}} \sum_{s=1}^{N_W} \exp\left(-\frac{E_{n,s}^{(0)}}{k_B T}\right) \times D(U_0; E_{n,s}^{(0)})}{\sum_{n=0}^{n_{\max}} \sum_{s=1}^{N_W} \exp\left(-\frac{E_{n,s}^{(0)}}{k_B T}\right)}. \quad (5)$$

В области высоких энергий активации протонов  $U_0 \approx (0,1 \div 1)$  эВ, когда параметр расщепления уровней энергии  $E_n^{(0)}$  изолированной потенциальной ямы достигает аномально больших значений  $\zeta_n \approx (10 \div 100)$  и квантовая прозрачность пренебрежимо мала  $D(U_0; E_n^{(0)}) \ll 1$ , эффект расщепления

уровней  $E_n^{(0)}$  можно не учитывать  $E_{n,s}^{(0)} \rightarrow E_n^{(0)}$ , что позволяет с учетом

$$Z_{pr,1}^{(0)} = \sum_{n=0}^{n_{\max}} \sum_{s=1}^{N_W} \exp\left(-\frac{E_{n,s}^{(0)}}{k_B T}\right) \rightarrow \sum_{n=0}^{n_{\max}} \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{k_B T}\right) \text{ преоб-}$$

разовать выражения (4), (5) к виду

$$\left\langle D(U_0 \pm |\Delta U|; E_n^{(0)}) \right\rangle = \exp(\mp \eta(t)) \times \left\langle D(U_0; E_n^{(0)}) \right\rangle, \quad (6)$$

$$\langle D(U_0; E_n^{(0)}) \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{n_{\max}} \exp\left(-\frac{E_{n,s}^{(0)}}{k_B T}\right) \cdot D(U_0; E_n^{(0)})}{\sum_{n=0}^{n_{\max}} \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{k_B T}\right)}. \quad (7)$$

Вводя обозначения  $\beta = \frac{\hbar\omega_0}{k_B T}$ ,  $\alpha = \frac{\hbar\omega_0}{k_B T} \left(1 - \frac{T}{T_{cr}}\right)$  и вычисляя суммы в (7), получаем

$$\langle D(U_0; E_n^{(0)}) \rangle = \exp(-\Lambda) \exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T_{cr}}\right) \times \frac{(1 - \exp(-\beta))(1 - \exp(-\alpha(n_{\max} + 1)))}{(1 - \exp(-\beta(n_{\max} + 1)))(1 - \exp(-\alpha))}. \quad (8)$$

Здесь  $T_{cr} = \frac{\hbar\sqrt{2U_0}}{k_B \pi\delta_0\sqrt{m}}$  — критическая температура, вычисляемая из равенства  $\Lambda = X$  и разделяющая

области (зоны) туннельной ( $T < T_{cr}$ ) и термически активизируемой ( $T > T_{cr}$ ) релаксации [15, с. 80]. При  $T = T_{cr}$ , когда  $\alpha = \alpha_{cr} = 0$ ,  $\beta = \beta_{cr} = \frac{\hbar\omega_0}{k_B T_{cr}}$ , из (8) имеем

$$\langle D(U_0; E_n^{(0)}) \rangle \Big|_{T=T_{cr}} = (n_{\max} + 1) \exp(-\Lambda) \times \exp\left(\frac{\beta_{cr}}{2}\right) \times \left(\frac{1 - \exp(-\beta_{cr})}{1 - \exp(-\beta_{cr}(n_{\max} + 1))}\right). \quad (9)$$

Вблизи температуры абсолютного нуля ( $T \rightarrow 0$ ), когда  $\alpha \rightarrow \infty$ ,  $\beta \rightarrow \infty$ , в силу (8) очевидно, что энергия «нулевых» колебаний  $\frac{\hbar\omega_0}{2}$  [21–24], в модели квазидискретного спектра энергий [19, с. 25] обуславливает остаточную квантовую прозрачность  $\langle D(U_0; E_n^{(0)}) \rangle \Big|_{T \rightarrow 0} \approx \exp(-\Lambda) \times \exp\left(\frac{\beta_{cr}}{2}\right)$ , которая в  $\exp\left(\frac{\beta_{cr}}{2}\right)$  раз выше, чем в модели квазинепре-

рывного спектра энергий (в приближении  $l=0$ )

$$\langle D(U_0; E^{(0)}) \rangle \Big|_{T \rightarrow 0} \approx \exp(-\Lambda) \quad [15, с. 80].$$

Расчет температурных квантово-механических зависимостей для коэффициента диффузии  $D_{diff}^{quant}(T;t) = \frac{\nu_0 a^2}{2} \times \frac{D_{quant}^{(-)}(T;t) + D_{quant}^{(+)}(T;t)}{2}$  и скорости установившегося движения протонов в поляризующем поле  $v_{mob}^{quant}(T;t) = \frac{\nu_0 a}{2} (D_{quant}^{(-)}(T;t) + D_{quant}^{(+)}(T;t))$  [15, с. 74, 75] проводим с учетом (4)

$$D_{diff}^{quant}(T;t) = D_{diff}^{quant}(T) \times \text{ch}(\eta(t)), \quad v_{mob}^{quant}(T;t) = v_{mob}^{quant}(T) \times \text{sh}(\eta(t)). \quad (10)$$

В нелинейных по поляризующему полю равенствах (10) функции  $D_{diff}^{quant}(T) = \frac{\nu_0 a^2}{2} \times \langle D(U_0; E_{n,s}^{(0)}) \rangle$ ,  $v_{mob}^{quant}(T) = \nu_0 a \times \langle D(U_0; E_{n,s}^{(0)}) \rangle$  являются стационарными и вычисляются с помощью (5).

### 3. Численный расчет квантово-механического коэффициента прозрачности

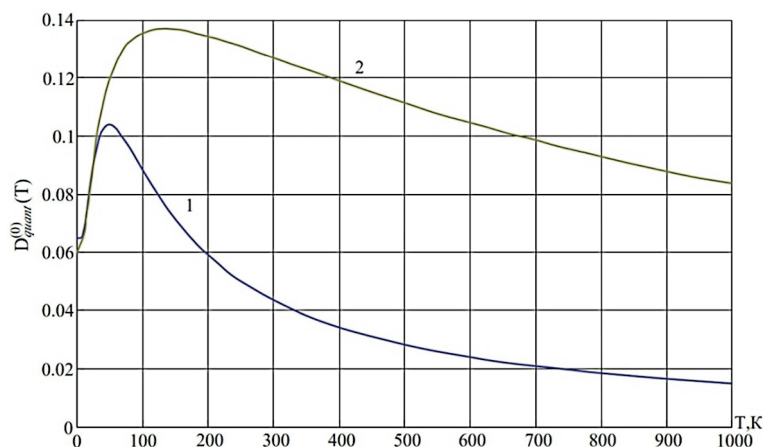
Численный расчет зависимостей квантово-механического коэффициента прозрачности параболического потенциального барьера от температуры

$D_{quant}^{(0)}(T) = \langle D(U_0; E_{n,s}^{(0)}) \rangle$  проводился с помощью

формулы (5) для набора параметров  $U_0 = 0,01$  эВ,  $\nu_0 = 10^{12}$  Гц,  $a = 10^{-10}$  м,  $\delta_0 = 0,85 \cdot 10^{-10}$  м,  $d = 10^{-9}$  м ( $N_w = 10$ ) и представлен на рисунке.

Смещение теоретического максимума квантовой прозрачности в сторону высоких температур (150 К) с возрастанием амплитуды максимума (кривая 2 на рис.) указывает на усиление роли квантовых эффектов в наноразмерных слоях КВС (1 нм) в высо-

котемпературной области (100–550 К). Это усиление обусловлено зонной структурой энергетического спектра протонов. В случае невырожденного спектра энергий протона максимум прозрачности (55 К) находится в низкотемпературной области (50-100 К), и он примерно на 50 % ниже по амплитуде (кривая 1 на рис.), чем максимум прозрачности для вырожденного спектра энергий протона (кривая 2 на рис. 1).



Зависимости стационарного квантово-механического коэффициента прозрачности  $D_{quant}^{(0)}(T)$  от температуры (для протона) в наноразмерных слоях КВС

Кривая 1 построена без учета расщеплений уровней энергии  $E_n^{(0)}$  изолированной потенциальной ямы с помощью функции  $D_{quant}^{(0)}(T) = \langle D(U_0; E_n^{(0)}) \rangle$  согласно формуле (8). Кривая 2 построена с учетом расщеплений уровней энергии  $E_n^{(0)}$  изолированной потенциальной ямы в энергетические зоны  $E_{n,s}^{(0)}$  с помощью функции  $D_{quant}^{(0)}(T) = \langle D(U_0; E_{n,s}^{(0)}) \rangle$  согласно формуле (5).

Отметим, что в обоих случаях квантово-механический коэффициент прозрачности достаточно высок (0,11–0,14) для такой массивной частицы, как протон, что указывает на значительную роль квантовых эффектов при смещениях протонов по водородным связям в КВС, причем во всем экспериментальном диапазоне температур.

**Выводы**

1. Сформулированы теоретические основы физико-математической модели квантовой диффузионной поляризации в кристаллах с водородными связями (КВС).

2. Построено выражение для усредненной по энергиям квазидискретного спектра  $E_{n,s}^{(0)}$  квантовой прозрачности потенциального барьера, возмущенного однородным электрическим полем. Установлены влияния «нулевых» колебаний протонов в КВС на температурную зависимость нелинейных кинетических коэффициентов.

3. На теоретическом уровне обнаружено, что эффект расщепления уровней энергии  $E_n^{(0)}$  протона в изолированной потенциальной яме в энергетические зоны  $E_{n,s}^{(0)}$  существенно усиливает влияния туннельных переходов протонов в наноразмерных (1 нм) слоях КВС. При этом наблюдаются достаточно высокие значения коэффициента прозрачности (0,11–0,14).

4. Полученные в работе теоретические результаты в перспективе найдут применение при исследованиях нелинейных оптических эффектов второго порядка (фемптосекундные лазеры) и для разработок материалов ячеек памяти энергонезависимых быстродействующих запоминающих устройств.

## Библиографический список

1. Калытка В.А. Нелинейные кинетические явления при поляризации твердых диэлектриков // Вестник Московского гос. областного ун-та (МГОУ). Серия : Физика-математика. 2018. № 2. DOI: 10.18384/2310-7251-2018-2-61-75.
2. Трюхан Т.А., Стукова Е.В., Барышников С.В. Диэлектрические свойства триглицисульфата в пористых матрицах // Известия Самарского научного центра РАН. Серия : Физика и электроника. 2010. Т. 12. № 4.
3. Абрикосов А.А. Резонансное туннелирование в высокотемпературных сверхпроводниках // Успехи физических наук. 1998. Т. 168. № 6.
4. Зюбина Т.С., Шилов Г.В., Добровольский Ю.А., Леонова Л.С., Мебель А.М. Моделирование протонного транспорта в ортоиодной и ортотеллуровой кислотах и их солях // Электрохимия. 2003. Т. 39. № 4.
5. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. М., 1991.
6. 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.
7. Ярославцев А.Б. Протонная проводимость неорганических гидратов // Успехи химии. 1994. Т. 5. № 63.
8. Timofeeva N.I., Demin A.K. Modelling of SOFC Operation in Variable Regime // In 1-st European Solid Oxide Fuel Cell Forum / U. Bossel, Editor. Gottingen, 1994.
9. Пальгуев С.Ф. Высокотемпературные протонные твердые электролиты. Екатеринбург, 1998.
10. Лебедев Н.Г., Белоненко М.Б. Структура сегнетоэлектриков KDP-типа // Вестник Волгоградского гос. ун-та. Серия : Математика-физика. 1997. № 2.
11. Белоненко М.Б. Особенности нелинейной динамики лазерного импульса в фоторефрактивном сегнетоэлектрике с водородными связями // Квантовая электроника. 1998. Т. 25. № 3.
12. Левин А.А., Долин С.П., Зайцев А.Р. Распределение заряда, поляризация и свойства сегнетоэлектриков типа KHP24O (KDP) // Химическая физика. 1996. Т. 15.
13. Capasso F., Sen S., Beltram F., Cho A.Y.. Resonant Tunnelling and Superlattice Devices: Physics and Circuits// Physics of Quantum Electron Devices // Springer Series in Electronics and Photonics. 1990. Vol. 28. DOI: 10.1007/978-3-642-74751-9\_7.
14. Калытка В.А., Мехтиев А.Д., Баширов А.В., Юрченко А.В. Нелинейные электрофизические явления в ионных диэлектриках со сложной кристаллической структурой // Известия вузов. Физика. 2020. Т. 63. № 2. DOI: 10.17223/00213411/63/2/91.
15. Калытка В.А. Математическое описание нелинейной релаксационной поляризации в диэлектриках с водородными связями // Вестник Самарского ун-та. Естественно-научная серия. 2017. Т. 23. № 3.
16. 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.
17. Калытка В.А. Теоретические методы выявления нелинейных эффектов при термостимулированной деполяризации в твердых диэлектриках // Известия Алт. гос. ун-та. Физика. 2019. № 4 (108).
18. 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 LiNbO3 // Квантовая электроника. 2004. Т. 34. № 7.
19. 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 РФ. 2017. № 2 (35). DOI: 10.17212/1727-2769-2017-2-18-31.
20. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Курс теоретической физики. Т. 5. Статистическая физика. М., 1976.
21. Губкин А.Н. Физика диэлектриков. Теория диэлектрической поляризации в постоянном и переменном электрическом поле. М., 1971. Т. 1.
22. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Курс теоретической физики. Т. 10. Физическая кинетика. М., 1979.
23. Левич В.Г., Вдовин Ю.А., Мямлин В.А. Курс теоретической физики. Т. 2. Квантовая механика. Квантовая статистика и физическая кинетика. М., 1971.
24. Ландау Л.Д., Лифшиц Е. М. Курс теоретической физики. Т. 9. Электродинамика сплошных сред. М., 1982.
25. Воротилов К.А., Мухортов В.М., Сигов А.С. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства : монография / под ред. А.С. Сигова. М., 2011.
26. Ziegler J.F., Biersack J.P., Ziegler M.D. SRIM — The Stopping and Range of Ions in Matter. 2012.
27. Хуберт А. Теория доменных стенок в упорядоченных средах / перевод с нем. М. 1977.
28. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М., 1995.