

**ОСОБЕННОСТИ ДИСКРЕТНОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ПРОТОНОВ
В НАНОМЕТРОВЫХ СЛОЯХ ПРОТОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ
И ДИЭЛЕКТРИКОВ**

Калытка Валерий Александрович, Магауин Бекболат Куатбекович
Карагандинский технический университет, г. Караганда
E-mail: valerii.kalytk@gmail.com

Коровкин Михаил Владимирович
Томский государственный университет, г. Томск
E-mail: mvk@tpu.ru

Мади Перизат Шаймуратовна
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск
E-mail: perizat1@tpu.ru

Баширов Виталий Александрович
Карагандинский университет Казпотребсоюза, г. Караганда
E-mail: abashirov@keu.kz

**FEATURES OF THE DISCRETE ENERGY SPECTRUM OF PROTONS IN NANOMETER
LAYERS OF PROTON SEMICONDUCTORS AND DIELECTRICS**

Kalytk Valery Alexandrovich, Magauin Bekbolat Kuatbekovich
Karaganda Technical University, Karaganda

Korovkin Mikhail Vladimirovich
Tomsk State University, Tomsk

Madi Perizat Shaimuratovna
National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk

Bashirov Vitaly Alexandrovich
Karaganda University of Kazpotrebsoyuz, Karaganda

Аннотация: выполняется строгое квантово-механическое исследование дискретного энергетического спектра протонов, двигающихся в невозмущенном потенциальном поле в кристаллах с водородными связями (КВС) при блокирующих контактах на границах образца. Расчетным путем обнаружены эффекты наноразмерного состояния КВС, проявляющиеся в аномальных снижениях теоретических значений максимального количества уровней энергии в потенциальных ямах (примерно на 99 % в сравнении с исходными измеренными при микрометровой толщине образца) для протонов, релаксирующих в области низкотемпературных (50-100 К) экспериментальных максимумов тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$. Эти эффекты объясняются переходом диэлектрика в квазисегнетоэлектрическое состояние, характеризующееся аномально высокими значениями вещественной компоненты комплексной диэлектрической проницаемости $(2,5 \div 3,5) \cdot 10^6$ наноразмерных слоев КВС при сверхнизких температурах (4-25 К).

Abstract: a rigorous quantum-mechanical study of the discrete energy spectrum of protons moving in an undisturbed potential field in hydrogen bonded crystals (HBC) with blocking contacts at the boundaries of the sample is performed. The effects of the nanoscale state of the HBC were found by calculation, manifested in anomalous decreases in the theoretical values of the maximum number of energy levels in potential wells (by about 99% compared to the initial ones measured at a micrometer thickness of the sample) for protons relaxing in the region of low-temperature (50-100 K) experimental maxima of the dielectric loss angle tangent $\text{tg}\delta(T)$. These effects are explained by the transition of the dielectric to a quasi-ferroelectric state, characterized by abnormally

high values of the real component of the complex dielectric permittivity $(2,5 \div 3,5) \cdot 10^6$ of nanoscale layers of HBC at ultra - low temperatures (4-25 K).

Ключевые слова: кристаллы с водородными связями (КВС); квантовая низкотемпературная поляризация; нелинейная объемно-зарядовая поляризация; туннелирование протонов в КВС; квантовое каноническое распределение Гиббса протонов в КВС.

Keywords: hydrogen bonded crystals (HBC); quantum low-temperature 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 for the protons in HBC.

В области низких температур ($T < 100$ K) основной вклад в поляризацию (и деполяризацию) кристаллов с водородными связями (КВС) вносят квантовые эффекты, обусловленные туннельными переходами ионов водорода (протонов) внутри и между ионами анионной подрешетки [1,2]. В области более высоких температур ($T=150-450$ K) туннелирование протонов продолжает, наряду с термической активацией (классические эффекты), влиять на механизм релаксационных процессов в КВС, обуславливая, нелинейную объемно-зарядовую поляризацию протонных полупроводников и диэлектриков (ППД) в области сверхвысоких температур ($T=550-1500$ K) и сильных полей (10 МВ/м-1000 МВ/м) [3].

При таких условиях теоретические исследования спектров комплексной диэлектрической проницаемости и токов поляризации в КВС должны проводиться в соответствии с квантовой статистикой для релаксирующих протонов, распределения по уровням энергии квазидискретного спектра, свойства которого существенно зависят от параметров кристаллического потенциального поля и размеров кристалла [1,2].

Для модели движения протона массой m с энергией $E^{(0)}$ в невозмущенном поле одномерного периодического потенциального рельефа (поле водородной связи) произвольной

формы $W_{C[H^+]_j}(x) = \begin{cases} \tilde{W}_{C[H^+]_j}(x), & a_j \leq x \leq b_j \\ \hat{W}_{C[H^+]_j}(x), & b_j \leq x \leq a_{j+1} \end{cases}$ [1], в кристалле толщиной d , в случае

$W_{C[H^+]_j}(x) = \infty$ при $x < 0$, $x > d$, где $\tilde{W}_{C[H^+]_j}(x)$, $\hat{W}_{C[H^+]_j}(x)$ – соответственно потенциальная энергия протона в области j -ой ямы (при $a_j \leq x \leq b_j$) и j -го барьера (при $b_j \leq x \leq a_{j+1}$), а параметры a_j , b_j вычисляются из равенства $\tilde{W}_{C[H^+]_j}(x) = E^{(0)}$, уровни энергии протона вычисляются согласно трансцендентному спектральному уравнению [1]

$$\operatorname{tg}(2\varphi_n) = \frac{(\cos \varphi_n + \sin \varphi_n) z_{1,n} y_{N_w-1,n}}{z_{4,n} e^{\eta_n} \cos(2\varphi_n) - (z_{2,n} \cos \varphi_n + z_{1,n} \sin \varphi_n) y_{N_w-1,n} + e^{-\eta_n} z_{3,n}} \quad (1)$$

В (1) применены обозначения:

$$\begin{aligned} z_{1,n} &= y_{N_w,n} - y_{N_w-2,n}, & z_{2,n} &= y_{N_w,n} + y_{N_w-2,n}, & z_{3,n} &= y_{N_w,n} y_{N_w-2,n}, & z_{4,n} &= 1 + y_{N_w-2,n}^2, \\ y_{N_w-2,n} &= \frac{\sin[(N_w-2)\arccos(\alpha_n)]}{\gamma_n}, & y_{N_w-1,n} &= \frac{\sin[(N_w-1)\arccos(\alpha_n)]}{\gamma_n}, & y_{N_w,n} &= \frac{\sin[N_w \arccos(\alpha_n)]}{\gamma_n}, \\ \alpha_n &\approx e^{\eta_n} \cos \varphi_n, & \gamma_n &= \sqrt{1 - (\alpha_n)^2}, & N_w &- \text{число потенциальных ям в модели.} \end{aligned}$$

В формуле (1) используются две инвариантные для данной модели величины

$$\phi_n \equiv \phi_{j,n} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \int_{a_{j,n}}^{b_{j,n}} \sqrt{E_n^{(0)} - \tilde{W}_{C[H^+]_j}(x)} dx; \eta_n \equiv \eta_{j,n} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \int_{b_{j,n}}^{a_{j+1,n}} \sqrt{\hat{W}_{C[H^+]_j}(x) - E_n^{(0)}} dx \quad (2)$$

Для модели потенциального рельефа прямоугольной формы, принимая $\hat{W}_{C[H^+]}(x) = \begin{cases} 0, a_j \leq x \leq b_j \\ U_0, b_j \leq x \leq a_{j+1} \end{cases}$ [1], где $W_{C[H^+]}(x) = \infty$ при $x < 0$, $x > d$, $d = (N_w - 1)(a + \delta_0) + a$, $a_j = (j-1)(a + \delta_0)$, $b_j = a_j + a$, a – ширина потенциальной ямы, δ_0 – ширина потенциального барьера; U_0 – высота потенциального барьера (энергия активации протона на водородной связи) [1,2], $a + \delta_0 = a$ – постоянная решетки, обозначая инварианты в (2) как $\varphi_n \equiv \varphi_{j,n} = \frac{\sqrt{2mE_n^{(0)}}}{\hbar} a$, $\eta_n \equiv \eta_{j,n} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \int_{b_{j,n}}^{a_{j+1,n}} \sqrt{U_0 - E_n^{(0)}} dx = \frac{\sqrt{2m(U_0 - E_n^{(0)})}}{\hbar} \delta_0$, принимая в ВКБ-приближении $\eta_n \gg 1$, пишем

$$\sin(2\varphi_n) \approx \frac{(\cos \varphi_n + \sin \varphi_n)(y_{N_w;n} - y_{N_w-2;n})y_{N_w-1;n}}{1 + (y_{N_w-1;n})^2} \exp(-\eta_n). \quad (3)$$

Выражение (3) позволило рассчитать максимальное число уровней энергии протонов в потенциальных ямах в образцах природного флогопита $KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ и халькантита $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ при температурах экспериментальных максимумов тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta_{th}^{(v_1)}(T) \approx \frac{\text{Im}[\varepsilon^*(v_1, T)]}{\text{Re}[\varepsilon^*(v_1, T)]}$ [2], измеренных при частоте внешнего переменного электрического поля $v_1 = 7$ МГц и толщине диэлектрика $d = 30$ мкм.

Расчет численных значений энергии активации протонов U_0 проводился на основании квантово-механической схемы расчета теоретических спектров комплексной диэлектрической проницаемости (КДП) для КВС [3]

$$\varepsilon^*(\omega, T) = \varepsilon_\infty + \frac{1}{\varepsilon_0 E_0} \exp(-i\omega t) \int_V \Psi^* \hat{P}(\vec{r}, t) \Psi dV. \quad (4)$$

путем сопоставления результатов теории и эксперимента методом минимизации функции сравнения (МФС-методом) [4]. Как и в [4], варьирование теоретической толщины кристаллического слоя выполнялось в пределах от 30 мкм до 3 нм.

Согласно результатам численных расчетов по формулам (3), (4) и из [3], обнаружено, что сокращение толщины кристалла d до нанометровых размеров приводит к существенному уменьшению максимального количества уровней энергии $N_{\max}$ в невозмущенных потенциальных ямах для протонов, активированных в области низкотемпературных экспериментальных максимумов тангенса угла диэлектрических потерь ($T_{\max, \exp} \approx 50-100$ К; $\text{tg}\delta_{\exp}^{(v_1)}(T_{\max, \exp}) \approx (0,5 \div 1) \cdot 10^{-4}$), сопровождающемуся аномальным смещением теоретических максимумов $\text{tg}\delta_{th}^{(v_1)}(T_{\max, th})$ в сторону сверхнизких температур с уменьшением амплитуд теоретических максимумов на 3-4 порядка ($T_{\max, th} \approx 4-25$ К; $\text{tg}\delta_{th}^{(v_1)}(T_{\max, th}) \approx (0,5 \div 1) \cdot 10^{-8}$). В [3] эти закономерности объясняются изменениями конфигурации дискретного энергетического спектра протонов при толщине пленки КВС 1-10 нм, из-за снижения энергий активации низкотемпературных релаксаторов (протонов) от 0,05-0,07 эВ (при 1-10 мкм) до 0,01-0,03 эВ (при 1-10 нм) и, для уровней энергии, попадающих в изолированную потенциальную яму, проявляются аномально высокие квантовые прозрачности потенциального барьера (0,8-0,9). Этот эффект отражает переход диэлектрика в квазисегнетоэлектрическое состояние, характеризуемое аномально высокими значениями вещественной компоненты КДП $\text{Re}[\varepsilon^*(v_1, T)] \approx (2,5 \div 3,5) \cdot 10^6$.

Так, в халькантите $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, измеренный при толщине кристалла 30 мкм максимум тангенса угла диэлектрических потерь ($T_{\text{max,exp}} \approx 92 \text{ K}$; $\text{tg}\delta_{\text{exp}}^{(v_1)}(T_{\text{max,exp}}) \approx 0,76 \cdot 10^{-4}$), характеризуемый энергией активации протонов $U_0 \approx 0,07 \text{ эВ}$ с максимальным количеством уровней энергии протонов в невозмущенных потенциальных ямах $N_{\text{max}} \approx 2 \cdot 10^2$, при сокращении толщины кристалла до 3 нм преобразуется в теоретический максимум ($T_{\text{max,th}} \approx 25 \text{ K}$; $\text{tg}\delta_{\text{th}}^{(v_1)}(T_{\text{max,th}}) \approx 0,35 \cdot 10^{-8}$), характеризуемый соответствующими параметрами: $U_0 \approx 0,02 \text{ эВ}$, $N_{\text{max}} \approx 3$. Во флогопите $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ установлено смещение соответствующего максимума, от состояния ($T_{\text{max,exp}} \approx 105 \text{ K}$; $\text{tg}\delta_{\text{exp}}^{(v_1)}(T_{\text{max,exp}}) \approx 0,38 \cdot 10^{-4}$) с энергией активации протонов $U_0 \approx 0,05 \text{ эВ}$ и максимальным количеством уровней энергии в невозмущенных потенциальных ямах $N_{\text{max}} \approx 3,5 \cdot 10^2$ при толщине кристалла 30 мкм до состояния ($T_{\text{max,exp}} \approx 29 \text{ K}$; $\text{tg}\delta_{\text{exp}}^{(v_1)}(T_{\text{max,exp}}) \approx 0,57 \cdot 10^{-8}$) с параметрами: $U_0 \approx 0,03 \text{ эВ}$, $N_{\text{max}} \approx 6$.

Также, на примере халькантита и флогопита установлено, что для высокотемпературных экспериментальных максимумов $\text{tg}\delta_{\text{exp}}^{(v_1)}(T_{\text{max,exp}})$, по мере возрастания температуры $T_{\text{max,exp}}$ (при толщине кристалла 30 мкм), теоретические значения максимального количества уровней энергии в потенциальных ямах N_{max} изменяются незначительно при сокращении толщины кристалла до 3 нм. Получается, что у низкотемпературных релаксаторов (50-100 K) сокращение размеров кристалла от 30000 до 3 нм приводит к уменьшению числа N_{max} примерно на 99 %, а для высокотемпературных релаксаторов (150-450 K) только на 1 %, то есть высокотемпературная релаксация, протекающая преимущественно за счет термически активируемых переходов протонов [1], к величине толщины кристалла практически не чувствительна [3].

Список литературы

1. Калытка В.А. Электрофизика протонных полупроводников и диэлектриков// Монография: ISBN 978-601-320-067-5. Издательство КарТУ, Караганда, 2018. – 154 с.
2. Калытка В.А. Нелинейные квантовые явления при поляризации нанометровых слоев протонных полупроводников и диэлектриков // Известия Алтайского государственного университета. Физика. 2021. №4(120). – С. 35–42. DOI: [https://doi.org/10.14258/izvasu\(2021\)4-05](https://doi.org/10.14258/izvasu(2021)4-05)
3. Калытка В.А., Алиферов А.И., Коровкин М.В., Мехтиев А.Д., Мадипашев П.Ш. Квантовые свойства диэлектрических потерь в нанометровых слоях твердых диэлектриков при сверхнизких температурах // Доклады академии наук высшей школы Российской Федерации. – 2021. – № 2 (51). – С. 14–33. DOI: 10.17212/1727-2769-2021-2-14-33
4. Калытка В.А. Разработка схемы численного расчета параметров нелинейных электрофизических процессов методом минимизации функции сравнения // «Пространство, время и фундаментальные взаимодействия». – Изд-во: ООО «ПРОФИЛЬ – 2С», г. Москва. – 2018 г. – № 3(24). – С. 68–77. DOI: 10.17238/issn2226-8812.2018.3.68-77.