

Ш.А. АМАНКЕЛЬДИН, магистрант гр. ЭЭМ-14-1 (КарГТУ)
Научный руководитель: В.А. КАЛЫТКА, к.ф.-м.н., доцент (КарГТУ)
г. Караганда

ЗОННАЯ СТРУКТУРА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА РЕЛАКСАТОРОВ В СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛАХ ПРИ ОМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДАХ

В последние 20 лет широкое распространение в промышленной электротехнике и оптоэлектронике получили кристаллы с водородными связями (КВС), применяемые в качестве элементов памяти ЭВМ, электроизоляционных материалов, элементов лазеров. КВС – качественные теплоизоляторы и уплотнители (в порошкообразном виде) к железобетонным конструкциям [1].

По структуре и свойствам кристаллической решетки материалы типа КВС объединяют в класс слоистых кристаллов (минералов), включающий подклассы слоистых силикатов (тальк, пиррофиллит, слюды, вермикулиты и др.) и кристаллогидраты (водные сульфаты, карбонаты, фосфаты). По электрофизическим свойствам КВС – диэлектрики (ширина запретной зоны 5 – 10 эВ) с ионной проводимостью, а по магнитным – диамагнетики и антиферромагнетики [2].

Особенность электрофизических свойств слоистых кристаллов в области слабых полей в диапазоне температур $T = 70 - 450$ К проявляется в протонной проводимости – диффузионном движении ионов водорода (протонов) по водородным связям в направлении поляризующего поля. Совокупность поляризационных процессов, связанных с диффузионно – релаксационным переносом протонов в КВС определяют, как миграционную поляризацию (протонную релаксацию). Наблюдение в КВС эффектов протонной проводимости, релаксации объемного заряда и электретного эффекта позволяет определить данный класс материалов как протонные полупроводники и диэлектрики.

1. Механизм протонной релаксации в КВС

Физическая модель протонной релаксации [1,2] представляет собой систему невзаимодействующих протонов,двигающихся под действием электрического поля электретного заряда по водородным связям в одномерном многоямном потенциальном рельефе с барьерами параболической формы [3]. В кинетической теории диэлектрической релаксации влияние фононной подсистемы на протонную проводимость не учитывается [3,4].

При протонной релаксации в области высоких температур (100 – 260 К), распределенные в соответствии с классической статистикой Больцмана [1,2] по уровням энергии квазинепрерывного спектра, протоны мигрируют

по водородным связям в основном за счет термической активации с временем релаксации, удовлетворяющим закону Аррениуса [2]

$$\tau \approx \frac{1}{2\nu} \exp\left(\frac{U}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где ν – собственная частота колебаний релаксатора в потенциальной яме; U – энергия активации в окрестности соответствующего монорелаксационного максимума тока термостимулированной деполяризации (ТСТД), или тангенса угла диэлектрических потерь.

При температурах ниже критической [2]

$$T_{\text{кр}} = \frac{1}{2k_B} \sqrt{\frac{\hbar^2 U}{2m\delta^2}}, \quad (2)$$

из – за значительной прозрачностью потенциального барьера и малой равновесной концентрации дефектов структуры ширина расщепления уровней энергии изолированной потенциальной ямы увеличивается, и энергетический спектр протонов становится квазидискретным [3, 4].

2. Исследование зонной структуры энергетического спектра протонов.

Исследование низкотемпературного максимума (70 – 100 K) спектров токов термостимулированной деполяризации кристаллогидратов и гидрослюд требует прямого квантово-механического расчета протонной релаксации [1], поскольку доминирующий вклад в миграцию дефектов структуры в этом диапазоне вносит туннелирование протонов внутри и между ионами анионной подрешетки [1, 2].

Статистические квантовые свойства протонного ансамбля при математическом описании миграционной поляризации будем исследовать с помощью матрицы плотности [1, 3–5], с учетом следующих допущений: 1) равновесная концентрация релаксаторов мала ($N_0 \approx 10^{16} - 10^{18} \text{ м}^{-3}$), что позволяет не учитывать энергию их кулоновского взаимодействия, ограничиваясь моделью протонного газа; 2) масса ионов анионной подрешетки гораздо больше массы протона, что дает возможность пренебречь движением ионов и перейти к адиабатическому приближению; 3) в кристаллогидратах миграция протонов протекает в направлении поляризующего поля перпендикулярно кристаллическим слоям, что позволяет ограничиться одномерной моделью диффузионного переноса протонов по водородным связям [4]. Движение протонов квазиклассично [1]

$$\frac{m \omega \delta}{4\hbar^2} \gg 1. \quad (3)$$

Форму потенциального рельефа принимаем прямоугольной [3] (рис. 1). Электроды на границах кристалла омические [4]. Тогда, стационарное одномерное уравнение Шредингера для протона гласит [5]

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \phi_n(x)}{dx^2} + \hat{U}(x) \phi_n(x) = E_n \phi_n(x). \quad (4)$$

Условие нормировки [5]

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\phi_n(x)|^2 dx = 1. \quad (5)$$

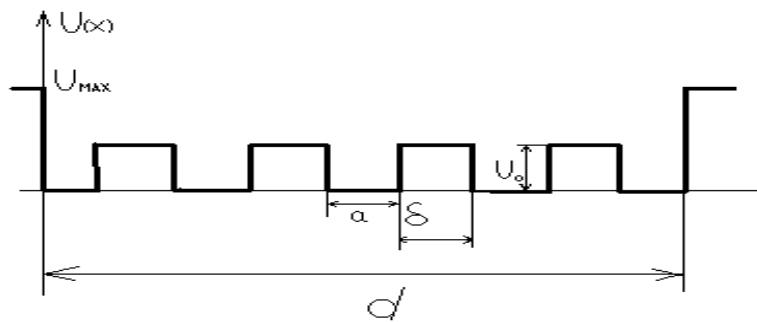


Рис. 1. Потенциальный рельеф прямоугольной формы при омических электродах:

a – ширина ямы, δ – ширина барьера, U_0 – высота барьера, $U_{\max}$ – скачок потенциала на границе кристалла

Конечность потенциала на границах исследуемого образца (рис. 1) позволяет рассчитать спектр энергий мигрирующего протона ВКБ – методом [6]. Взаимодействие протона с ионами кристаллической решетки приводит к расщеплению n – го уровня изолированной потенциальной ямы

$$E_n^{(0)} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (6)$$

в энергетическую зону из N (полное количество потенциальных ям в кристаллическом рельефе) уровней.

s – ый уровень n – ой энергетической зоны

$$E_{n,s} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{\hbar \omega}{\pi} \exp(-\eta_n) \cos\left(\frac{\pi s}{N+1} \right). \quad (7)$$

В (7) $\eta_n = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m} \sqrt{U_0 - E_n^{(0)}} \delta_0$ – параметр расщепления; ω – собственная круговая частота колебаний частицы в изолированной яме; $s \in (1, 2, \dots, N)$ – номер произвольного уровня энергетической зоны.

Полагая в (7) $n=0$ получим зону, соответствующую основному состоянию изолированной ямы

$$E_{0,s} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} + \frac{\hbar \omega}{\pi} \exp(-\eta_0) \cos\left(\frac{\pi s}{N+1}\right). \quad (9)$$

Согласно (7) минимуму энергии n – ой зоны соответствует уровень $s = N$, а максимуму уровень $s = 1$.

Тогда, рекуррентное выражение для ширины n – ой энергетической зоны N – ямного потенциального рельефа принимает вид

$$\Delta E_n = \frac{2\hbar \omega}{\pi} \exp(-\eta_n) \cos\left(\frac{\pi}{N+1}\right), \quad (10)$$

т.е. при бесконечно большом количестве потенциальных ям ($N \gg 1$) приходим к верхнему предельному выражению (10)

$$\Delta E_n \rightarrow \frac{2\hbar \omega}{\pi} \exp(-\eta_n). \quad (11.a)$$

Причем для 2 – х ямной симметричной модели ($N = 2$) имеем нижний предел ширины n – ой энергетической зоны [5]

$$E_n^{(1)} - E_n^{(2)} = \frac{\hbar \omega}{\pi} \exp(-\eta_n). \quad (11.б)$$

Расчет по формуле (6) дает следующие значения пяти первых уровней энергии протона в изолированной потенциальной яме: $E_0^{(0)} \approx 0,0146$ эВ, $E_1^{(0)} \approx 0,1314$ эВ, $E_2^{(0)} \approx 0,365$ эВ, $E_3^{(0)} \approx 0,73$ эВ, $E_4^{(0)} \approx 1,1826$ эВ. Сравнение полученных результатов с экспериментальными значениями энергии активации дефектов структуры в кристаллах халькантита [1] (табл. 1) показывает, что в области высокотемпературной релаксации в потенциальную яму попадают 2 – 4 уровня, а при низких температурах только один энергетический уровень. Протонная релаксация вблизи азотной температуры (77 К) протекает за счет туннелирования протонов с энергиями в пределах энергетической зоны основного состояния (9).

Таблица 1

Энергетический спектр протонов в халькантите
при омических контактах на границах кристалла

$T_{\max}$, К	Энергия активации $U_{0э}$, эВ	Час- тота коле- ба- ний ν , с^{-1}	Параметр рас- щепления η для уровней 0,1,2,3				Ширина расщепления уровней ΔE , 10^{-5} эВ			
			0	1	2	3	0	1	2	3
94	$0,07 \pm 0,01$	10^{13}	5	-	-	-	18	-	-	-
138	$0,11 \pm 0,01$	10^{13}	7	-	-	-	2,4	-	-	-
170	$0,23 \pm 0,02$	10^{13}	11	5	-	-	12	15	-	-
206	$0,35 \pm 0,03$	10^{13}	14	12	3	-	0,002	7	130	-
230	$0,50 \pm 0,05$	10^{13}	16	14	8	-	0,00003	0,001	0,8	-
246	$0,70 \pm 0,08$	10^{14}	20	18	15	5	$6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-4}$	17

При миграции, ионов H_3O^+ добавляется еще одна зона. Обусловленная релаксацией молекул структурной и адсорбционной воды дипольная поляризация протекает за счет диффузии протонов с энергиями, лежащими в пределах уже трех энергетических зон. В окрестности температуры 5, 6 – го максимумов ТСТД (дефекты Бьеррума OH^- , L,D) в потенциальной яме четыре энергетические зоны.

Список литературы:

1. Тонконогов, М.П. Диэлектрическая спектроскопия кристаллов с водородными связями. Протонная релаксация / М.П. Тонконогов // УФН. – 1998. – №1. – Т. 168. – С. 29–54.
2. Медведев, В.Я. Туннельная миграционная поляризация в диэлектриках / В.Я. Медведев, М.П. Тонконогов // Изв. Вузов. Физика. – 1990. – №11. – С. 71–75.
3. Тонконогов, М.П. Квантовые эффекты при термодеполяризации в сложных кристаллах с водородными связями / М.П. Тонконогов, Т.А. Кукетаев, К.К. Фазылов, В.А. Калытка // Изв. Вузов. Физика. – 2004. – №6. – С. 8–15.
4. Тонконогов, М.П. Размерные эффекты в слоях нанометровой крупности при установлении поляризации в кристаллах с водородными связями / М.П. Тонконогов, Т.А. Кукетаев, К.К. Фазылов, В.А. Калытка // Изв. Вузов. Физика. – 2005. – № 11. – С. 6.
5. Ландау, Л.Д. Квантовая механика. Т. 3. / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1972. – 368 с.
6. Толмачев, А.И. Квазиклассическое приближение в квантовой механике / А.И. Толмачев. – М.: Наука, 1974. – 206 с.