УДК 539.2+537.226 DOI: 10.18287/2541-7525-2017-23-3-71-83

В.А. Калытка[1]

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ НЕЛИНЕЙНОЙ РЕЛАКСАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ДИЭЛЕКТРИКАХ С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ

Проводится аналитическое исследование закономерностей релаксационной (объемно-зарядовой) поляризации в диэлектрических материалах класса кристаллов с водородными связями (КВС) в широком диапазоне температур (1–1500 К) и напряженностей поляризующего поля (100 кВ/м–100 МВ/м) при частотах переменного поля порядка 1 кГц–10 МГц. Построено обобщенное нелинейное по поляризующему полю квазиклассическое кинетическое уравнение протонной релаксации, имеющее (в данной модели) смысл уравнения неразрывности тока протонов, решаемое методом последовательных приближений путем разложения в бесконечные степенные ряды по степеням параметра сравнения. Установлено, что в области слабых полей (100–1000 кВ/м) и высоких температур (100–250 К) обобщенное кинетическое уравнение преобразуется к линеаризованному уравнению Фоккера-Планка, а в области низких (70–100 К) и достаточно высоких (250–450 К) температур проявляются нелинейные поляризационные эффекты, обусловленные соответственно туннелированием протонов и релаксацией объемного заряда. При сверхнизких (1–10 К) и сверхвысоких (500–1500 К) температурах в области сильных полей (10 МВ/м–100 МВ/м) вклад такого рода эффектов в поляризацию существенно усиливается. Исследуется влияние нелинейностей на времена релаксации для микроскопических актов переходов протонов через потенциальный барьер.

Ключевые слова: кристаллы с водородными связями (КВС), протонная релаксация и протонная проводимость, обобщенное нелинейное кинетическое уравнение, уравнение Фоккера-Планка.

Введение

Современный уровень развития материаловедения требует создания материалов с заранее заданными свойствами с целью их использования в различных отраслях науки и техники. **Актуально** исследование широкого спектра физических свойств (электрофизических, магнитных, оптических, механических, тепловых и др.) инструментальных и конструкционных материалов, работающих в экстремальных условиях (сверхнизкие температуры, сильные электрические поля, высокие и сверхвысокие частоты, интенсивное лазерное излучение и т.д.). Для выполнения такой программы необходимо проведение комплексных теоретических и экспериментальных исследований *нелинейных эффектов* возникающих в различных металлах и их сплавах, полупроводниках и диэлектриках, магнитных материалах под воздействием постоянных и переменных электромагнитных полей, внешних ультразвуковых и температурных полей, а также ионизирующих излучений. Результаты этих работ найдут применение в изоляционной и кабельной технике, микроэлектронике, оптоэлектронике и лазерной технике, в электрохимических технологиях и альтернативной энергетике.

Объект исследования в данной работе — *кристаллы с водородными связями (КВС)* обладают уникальными физическими свойствами, связанными с наличием в их кристаллической структуре водородной подрешетки и представляют определенный фундаментальный и прикладной научный интерес, как *протонные полупроводники и диэлектрики*[1].

КВС находят *практическое применение* в качестве изоляционных материалов для токоотводящих элементов электрогенераторов ТЭС, тонкопленочных теплоизоляторов на основе органических полимеров и их композитов [2], элементов памяти ЭВМ, регуляторов параметров лазерного излучения (KDP, DKDP) [3], топливных элементов в водородной энергетике [4; 5], упрочняющих добавок при изготовлении железобетонных конструкций и др.

Предмет исследования состоит в построении математической модели протонной релаксации при *нелинейной объемно-зарядовой поляризации* в КВС в широком теоретическом диапазоне варьирования тем-

Калытка Валерий Александрович (kalytka@mail.ru), кафедра "Энергетические системы", Карагандинский государственный технический университет, 100012, Казахстан, г. Караганда, пр. Бульвар Мира, 56.

ператур ($T \approx 1$–1500 К) и напряженностей электрического поля ($E_0 \approx 100$ кВ/м–100 МВ/м). Электроды блокирующие [1; 6–10]. Экспериментальный диапазон изменения температуры ($T \approx 70$–450 К) включает температурные области (зоны) *квантовых* ($T \approx 70$–100 К) и термически активируемых ($T \approx 100$–250 К) переходов протонов по водородным связям [1; 6–10]. Физическая модель принимается согласно основополагающим принципам *квазиклассической кинетической теории протонной релаксации* в КВС [1].

1. Сравнительный анализ различных теоретических методов описания протонной релаксации в КВС. Постановка задачи исследования

На настоящее время теоретическое описание *кинетики объемно-зарядовой поляризации* КВС проводится с учетом *нелинейных эффектов*, связанных с влиянием *нелинейностей второго и третьего порядка по поляризующему полю* на параметры спектров термостимулированных токов деполяризации (ТСТД) [6] и диэлектрических потерь [7; 8]. Эти эффекты в области достаточно высоких температур ($T > 250$ К) проявляются в виде нелинейной зависимости амплитуды плотности ТСТД от модуля напряженности электрического поля [1], а в области низких температур ($T \approx 70$–100 К), когда основной вклад в релаксацию вносят квантовые переходы протонов, приводят к отклонению от классических законов дебаевской дисперсии [8].

Предлагаемые в [1; 8–10] модели протонной релаксации строятся на математическом аппарате применимом только к определенному экспериментальному интервалу температур, а при отклонении от данного интервала возникают существенные расхождения между теоретическими и измеренными значениями параметров релаксаторов [6; 9]. Методы [6; 9; 10] не позволяют детально исследовать высокотемпературные и низкотемпературные максимумы термостимулированного тока и $\operatorname{tg}\delta(T)$.

Численный расчет энергии активации протонов в окрестности первых двух (низкотемпературных) монорелаксационных максимумов плотности ТСТД в халькантите $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ($T_{\max,1} = 94$ К; $T_{\max,2} = 138$ К) [1] и слюде флогопита $KMg_3\,(AlSi_3O_{10})\,(OH)_2$ ($T_{\max,1} = 100$ К; $T_{\max,2} = 130$ К) [1] методами [6; 10] дает существенное расхождение между теорией и экспериментом. Так, для халькантита: $U_{0,\exp,1} = 0,07 \pm 0,01$ эВ, $U_{0,th,1} = U_{0,кв,1} = 0,13$ эВ; $U_{0,\exp,2} = 0,11 \pm 0,01$ эВ, $U_{0,th,2} = U_{0,кв,2} = 0,21$ эВ (таблица на стр. 82 в [6], таблица 1 на стр. 136 в [10]). Для флогопита: $U_{0,\exp,1} = 0,05 \pm 0,01$ эВ, $U_{0,th,1} = U_{0,кв,1} = 0,08$ эВ; $U_{0,\exp,2} = 0,17 \pm 0,02$ эВ, $U_{0,th,2} = U_{0,кв,2} = 0,2$ эВ (таблица 2 на стр. 136 в [10]). В области высокотемпературных максимумов $J_{\exp}(T)$ халькантита ($T_{\max} = 170, 206, 230, 246$ К (рисунок 1 на стр. 81 [6], рисунок 3 на стр. 134 в [10])) и флогопита ($T_{\max} = 178, 206, 235, 260$ К (рисунок 4 на стр. 135 в [10])) значения $U_{0,th} = U_{0,кв}$ и $U_{0,\exp} = U_{0,э}$ хорошо согласуются, однако амплитуды теоретических максимумов $J_{\max,th}$ на 2–4 порядка ниже измеренных $J_{\max,\exp}$. Применение матрицы плотности, в ВКБ-приближении, позволяет учесть квазидискретность спектра энергий протонов [9] приводит к согласованию величин $U_{0,th} = U_{0,мп}$ и $U_{0,\exp} = U_{0,э}$ при низких температурах, а при высоких температурах, как и следовало ожидать, влияние квантовых эффектов на значения $U_{0,мп}$ несущественно (таблица на стр. 12 в [9], таблицы 3,4 на стр. 140 в [10]). При этом соотношение $J_{\max,th}$ и $J_{\max,\exp}$ для всех максимумов практически одинаковое [9].

Недостаток математической модели в [9] состоит в громоздкости формулы для расчета $J_{th}(T)$ — выражения (28), (29) на стр. 10,11 в [9]. Также, при выводе рабочих формул (на стр. 80, 81 в [6]; (26) на стр. 10 в [9]) не исследованы нелинейные эффекты при объемно-зарядовой поляризации протекающей в области достаточно высоких температур ($T > 250$ К). По этой причине теоретические зависимости $J_{th}(T)$ в области седьмого максимума плотности ТСТД ($T_{\max} = 290$ К — в халькантите; $T_{\max} = 360$ К — во флогопите [1]) в работах [6; 9] численно рассчитать не удалось. Вероятно, неучтенные в моделях [6; 9; 10] токи проводимости приводят к колоссальному превышению $J_{\max,\exp}$ над значениями $J_{\max,th}$ при температурах $T > 250$ К.

Таким образом, *существующие методы расчета спектров термостимулированных токов в КВС характеризуются рядом модельных неточностей и несоответствием между теорией и экспериментом, как в области низких ($T < 100$ К), так и в области высоких ($T > 100$ К) температур.*

По результатам прецизионных измерений температурных спектров тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta(T)$ в онотском тальке $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ и в гипсе $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, на частоте переменного электрического поля $\nu_1 = 7 \cdot 10^6$ Гц, обнаружено 4 максимума: в тальке при $T_{\max} = 160$ К, 220 К, 265 К, 310 К (рисунок 29 в [1]); в гипсе при $T_{\max} = 145$ К, 210 К, 270 К, 320 К (рисунок 28 в [1]). Измерения $\operatorname{tg}\delta(T)$ проводились также на частоте $\nu_2 = 12 \cdot 10^6$ Гц [1]. Поскольку экспериментальная энергия активации вычислялась в [1] по формуле $U_{0,\exp} = \frac{k_B T_{\max,1} T_{\max,2}}{T_{\max,2} - T_{\max,1}} \ln\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)$, без учета потерь проводимости, в области высоких температур (четвертый максимум) имеет место существенный разброс значений $U_{0,\exp}$

(таблица 6 в [1]). Низкотемпературные максимумы $\operatorname{tg}\delta(T)$ в КВС ($T \approx 70 - 100$ К) измерить вообще не удалось [1].

Теоретические значения энергии активации $U_{0,th,1}$, вычисленные с помощью кинетической теории, в линейном приближении теории возмущений [1], попадают в доверительный интервал измеренных значений $U_{0,\exp}$ (таблица 2.1). Низкотемпературную ветвь ($T < 100$ К) спектра $\operatorname{tg}\delta(T)$ методами [1; 10] исследовать не удалось.

Конечно — разностная схема решения квантового кинетического уравнения [7], в силу громоздкости самого алгоритма численного расчета, не является рациональной в плане оптимизации процедуры сопоставления результатов теории и эксперимента, хотя позволяет исследовать параметры низкотемпературного максимума ($T_{\max}; \operatorname{tg}\delta(T_{\max})$) в зависимости от толщины кристаллического слоя, варьируемого в пределах от 3 нм до 30 мкм. Вычисленные в [7] при толщине $d = 30$ мкм энергии активации $U_{0,th,2}$ согласуются со значениями $U_{0,th,1}$ только в области первого максимума (160 К в тальке; 145 К в гипсе), а при более высоких температурах существенно расходятся (таблица 2.1).

Участок температурного спектра $\operatorname{tg}\delta_{th}(T)$ при $T > 350$ К методами [7], как и в [1], рассчитать не удается.

Таблица 2.1

Энергия активации релаксаторов в онотском тальке и гипсе, рассчитанная с помощью кинетической теории $U_{0,th,1}$ [1] и в конечных разностях $U_{0,th,2}$ [7].

$Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$				$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$			
$T_{\max}$, К	Энергия активации, эВ			$T_{\max}$, К	Энергия активации, эВ		
	$U_{0,\exp}$	$U_{0,th,1}$	$U_{0,th,2}$		$U_{0,\exp}$	$U_{0,th,1}$	$U_{0,th,2}$
160	$0,9 \pm 0,02$	0,87	0,89	145	$1,1 \pm 0,02$	0,95	0,97
220	$0,18 \pm 0,03$	0,15	0,18	210	$0,2 \pm 0,05$	0,13	0,25
265	$0,36 \pm 0,04$	0,33	0,39	270	$0,45 \pm 0,07$	0,43	0,51
310	$0,4 \pm 0,08$	0,35	0,46	320	$0,6 \pm 0,2$	0,45	0,52

Таким образом, *существующие методы исследования спектров диэлектрических потерь в КВС характеризуются недостаточной разрешающей способностью экспериментальной установки (измеритель добротности ВУП — 560 [1]) и рядом модельных недоработок при построении теоретических графиков* $\operatorname{tg}\delta_{th}(T)$ и при вычислении энергии активации $U_{0,th}$ в диапазонах температур $T < 100$ К и $T > 350$ К.

Предложенные в [11; 12] способы описания туннельной релаксации протонов являются оценочными и не раскрывают влияния формы (прямоугольной [1], параболической [8; 10]) и параметров потенциального барьера на характеристики (амплитуда, температурное положение) теоретических максимумов термостимулированного тока и на спектры $\varepsilon'(\omega;T)$, $\varepsilon''(\omega;T)$.

В экспериментальном диапазоне варьирования параметров $E_0 \approx 10^5 \div 10^6$ В/м, $T \approx 70 \div 450$ К, когда условие малости безразмерного параметра $\varsigma_0 = \frac{qE_0a}{k_BT} \approx 0,001 \div 0,01$ выполняется при любой комбинации значений E_0, T, для описании релаксационной поляризации в КВС в переменном электрическом поле $E_{pol}(t) = E_0 \cdot \exp(i\omega t)$ достаточно нелинейной системы уравнений Фоккера-Планка и Пуассона [1], построенной в *первом приближении* по малому параметру $\zeta(x;t) = \frac{qE(x;t)a}{2k_BT} < 1$ [8; 13]. Решение этой системы строится путем разложения в степенные ряды по степеням другого малого параметра $\gamma = \frac{\mu_{mob}^{(1)} \cdot aE_0}{D_{diff}^{(0)}} = \varsigma_0 \cdot \cdot \frac{A^{(1)}}{A^{(0}} < 1$ [10; 13]. Коэффициенты $A^{(0)}$, $A^{(1)}$ из разложения $A_{i,j}^{(\pm)} \approx A^{(0)} \mp A^{(1)} \cdot \zeta_{i,j}$, где $\zeta_{i,j} = \frac{|\Delta U_{i,j}|}{k_BT} \ll 1$ [1; 13], рассчитаны для моделей прямоугольного [1] и параболического потенциального барьера [10] и удовлетворяют условию $\frac{A^{(1)}}{A^{(0)}} \leqslant 1$ [13]. Так, согласно формулам (28) и (10.1), (10.2) из [13]

$$\gamma(T) = \frac{qaE_0}{k_BT} \cdot \left(\frac{\exp\left(-\frac{U_0}{k_BT}\right) + \left\langle D^{(1)} \right\rangle}{\exp\left(-\frac{U_0}{k_BT}\right) + \left\langle D^{(0)} \right\rangle} \right). \tag{1.1}$$

При этом, в диапазоне температур $T \approx 100 \div 250$ К, когда диэлектрическая релаксация в КВС определяется, в основном, термически активируемыми (классическими) переходами протонов и, в силу (1.1) $\gamma \to \gamma_{\text{therm}} = \frac{qaE_0}{k_BT} \cdot \frac{A_{\text{therm}}^{(1)}}{A_{\text{therm}}^{(0)}} = \frac{qaE_0}{k_BT} \approx 10^{-3} \div 10^{-2}$, результаты *линейного приближения* по параметру γ [1] хорошо согласуются с экспериментом [6; 9].

В области низких температур ($T \approx 70 \div 100$ К) **актуален** вопрос об исследовании *нелинейностей*, обусловленных влиянием туннельных переходов протонов на *недебаевские закономерности поведения* частотно-температурных спектров комплексной диэлектрической проницаемости (КДП) [13]. При этом значения

$$\gamma \to \gamma_{\text{tunn}} = \frac{qaA^{(1)}_{\text{tunn}} E_0}{k_B T \cdot A^{(0)}_{\text{tunn}}} = \frac{qaE_0}{k_B T} \cdot \frac{\left\langle D^{(1)} \right\rangle}{\left\langle D^{(0)} \right\rangle} \tag{1.2}$$

существенно возрастают $\gamma_{\text{tunn}} \approx 10^{-2} \div 10^{-1}$ и, при решении кинетического уравнения [1] , **в продолжение линейной теории [1]**, должны учитываться члены более высокого (начиная со *второго*) порядка теории возмущений. Эта задача, в принципе, решена в *третьем приближении* по параметру γ [13; 14], однако в [14] кинетические коэффициенты вычисляются без учета прозрачности потенциального барьера, а в [13] не исследованы теоретические спектры $\varepsilon'(\omega;T)$, $\varepsilon''(\omega;T)$.

Цель данной работы состоит в построении и исследовании схемы аналитического решения *обобщенного нелинейного по полю кинетического уравнения*, описывающего механизм релаксационной (объемно-зарядовой) поляризации в КВС в широком диапазоне температур ($T = 1 - 1500$ K) при напряженностях поляризующего поля $E_0 \approx 10^5 \div 10^8$ В/м.

Физическую модель протонной релаксации принимаем согласно [1; 10]. По предложенной в [15] схеме, применительно к модели невырожденного протонного газа в КВС [10], численная оценка корреляторов (формулы (47), (48) в [15]) неравновесного распределения (формула (51) в [15]) протонов в электрическом поле, в области высоких температур (350–450 K) дает пренебрежительно малый параметр протон-фононного взаимодействия $\alpha^2 \cdot \sqrt{\beta\hbar\omega_0} \equiv \alpha^2 \cdot \sqrt{\frac{h\nu_0}{k_B T}} \approx 0,005 \cdot \alpha^2$ (в силу (79) из [15]). В области низких температур (70–100 K) соответственно $\alpha^2 \cdot \beta\hbar\omega_0 \approx 0,05 \cdot \alpha^2$ (в силу (83) из [15]). При этом $\alpha^2 \ll 1$ [15]. Поскольку в области сверхнизких температур (4-25 K), когда $\alpha^2 \cdot \beta\hbar\omega_0 \approx (0,1 \div 1) \cdot \alpha^2$, расчет параметра α^2 представляет собой отдельную задачу, для упрощения математической модели, протон-фононное взаимодействие, как и в [1; 6; 9; 10], формально учитывать не будем, а влияние температуры на релаксацию протонной подсистемы закладываем в выражения для кинетических коэффициентов $A^{(0)}$,$A^{(1)}$ [13].

Протон-протонное взаимодействие, из-за малой равновесной концентрации протонов $n_0 \approx 10^{17} \div 10^{21}$ м$^{-3}$, также не учитываем [10].

2. Исследование нелинейного кинетического уравнения протонной релаксации

В общем случае, кинетическое уравнение электропереноса протонов по водородным связям (уравнение баланса числа частиц (протонов) в потенциальных ямах) имеет вид [1]

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = A^{(-)}_{i-1,i} n_{i-1} + A^{(+)}_{i+1,i} n_{i+1} - \left(A^{(+)}_{i,i-1} + A^{(-)}_{i,i+1} \right) n_i \tag{2.1}$$

где n_{i-1}, n_i, n_{i+1} — концентрация релаксаторов (протонов) в стационарных состояниях (потенциальных ямах) номера $(i-1)$, (i), $(i+1)$; $A^{(\pm)}_{i,j}$ — скорость вероятности перехода протона между состояниями (i,j) в направлении по полю $A^{(-)}_{i,j}$, или против поля $A^{(+)}_{i,j}$ соответственно [1].

В области сверхнизких температур ($T \approx 1 \div 10$ K) и слабых полей ($E_0 \approx 100 - 1000$ кВ/м), высоких температур ($T \approx 500 \div 1500$ K) и сильных полей ($E_0 \approx 10 - 100$ МВ/м), когда работает условие $\varsigma_0 = \frac{qE_0 a}{k_B T} \approx 0,01 \div 1$, *первого приближения* по параметру $\zeta(x;t) = \frac{qE(x;t)a}{2k_B T} < 1$, при решении уравнения (2.1), *недостаточно*. В этом случае расчет кинетических коэффициентов $A^{(\pm)}_{i,j}$ будем проводить с помощью разложений в *бесконечные ряды по степеням параметра* $\zeta_{i,j} = \frac{|\Delta U_{i,j}|}{k_B T} < 1$, где $|\Delta U_{i;j}| \approx \frac{qE_i a}{2}$ [1; 10; 13]. В этом случае влияние туннелирования на параметр $\gamma_{\text{tunn}}(T) = \varsigma_0(T) \cdot \frac{\left\langle D^{(1)}(T) \right\rangle}{\left\langle D^{(0)}(T) \right\rangle}$ в (1.2) усиливается. Тогда

$$A^{(\pm)}_{i,j} \left(|\Delta U_{i,j}(x;t)| ; T \right) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(\mp 1)^l}{l!} \cdot \zeta^l_{i,j}(x;t) \cdot A^{(l)}(T). \tag{2.2}$$

Коэффициенты $A^{(l)}(T)$ формально совпадают с результатом из [8]

$$A^{(l)}(T) = \frac{\nu_0}{2} \left(\exp(-X) + \left\langle D^{(l)} \right\rangle \right), \quad \left\langle D^{(l)} \right\rangle = \frac{\Lambda^l \exp(-\Lambda) - X^l \exp(-X)}{X^{l-1}(X - \Lambda)}, \tag{2.3}$$

где $X = \frac{U_0}{k_B T}$, $\Lambda = \frac{\pi\delta_0\sqrt{mU_0}}{\hbar\sqrt{2}}$; U_0 — энергия активации (высота потенциального барьера); ν_0 — линейная частота собственных колебаний протонов в невозмущенной потенциальной яме; δ_0 — ширина потенциального барьера; m — масса протона.

На основании (2.2), с учетом $|\Delta U_{i;i\pm 1}| \approx \frac{qE_i a}{2}$, $|\Delta U_{i\pm 1;i}| \approx \frac{qE_{i\pm 1} a}{2}$ [1], находим

$$A^{(-)}_{i-1;i} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{l!} \cdot \left(\frac{qa}{2k_B T} \right)^l \cdot A^{(l)} \cdot E^l_{i-1}, \quad A^{(+)}_{i+1;i} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l!} \cdot \left(\frac{qa}{2k_B T} \right)^l \cdot A^{(l)} \cdot E^l_{i+1}, \tag{2.4}$$

$$A_{i;i+1}^{(-)} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{l!} \cdot \left(\frac{qa}{2k_BT}\right)^l \cdot A^{(l)} \cdot E_i^l, \quad A_{i;i-1}^{(+)} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l!} \cdot \left(\frac{qa}{2k_BT}\right)^l \cdot A^{(l)} \cdot E_i^l. \tag{2.5}$$

Подстановка (2.4), (2.5) в (1.2) дает

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{l!} \cdot \left(\frac{qa}{2k_BT}\right)^l A^{(l)} \cdot \left[n_{i-1}E_{i-1}^l + n_{i+1}(-1)^l E_{i+1}^l\right] -$$

$$-2\sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{(2l)!} \cdot \left(\frac{qa}{2k_BT}\right)^{2l} A^{(2l)} \cdot n_i E_i^{2l} =$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{(2l)!} \cdot \left(\frac{qa}{2k_BT}\right)^{2l} A^{(2l)} \cdot \left[n_{i-1}E_{i-1}^{2l} - 2n_iE_i^{2l} + n_{i+1}E_{i+1}^{2l}\right] +$$

$$+\sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{(2l+1)!} \cdot \left(\frac{qa}{2k_BT}\right)^{2l+1} A^{(2l+1)} \cdot \left[n_{i-1}E_{i-1}^{2l+1} - n_{i+1}E_{i+1}^{2l+1}\right]. \tag{2.6}$$

Применяя к (2.6) конечно-разностные схемы

$$\begin{aligned} &\frac{n_{i-1}E_{i-1}^{2l} + n_{i+1}E_{i+1}^{2l} - 2n_iE_i^{2l}}{a^2} \to \frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(n_iE_i^{2l}\right), \\ &\frac{n_{i-1}E_{i-1}^{2l+1} - n_{i+1}E_{i+1}^{2l+1}}{a} \to -2\frac{\partial}{\partial x}\left(n_iE_i^{2l+1}\right), \end{aligned} \tag{2.7}$$

имеем

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\left[\sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{(2l)!} \cdot \left(\frac{qa}{2k_BT}\right)^{2l} A^{(2l)} \left(n_iE_i^{2l}\right)\right] -$$

$$-\frac{\partial}{\partial x}\left[\sum_{l=0}^{\infty} \frac{2}{(2l+1)!} \cdot \left(\frac{qa}{2k_BT}\right)^{2l+1} A^{(2l+1)} \left(n_iE_i^{2l+1}\right)\right],$$

откуда, с помощью тождеств

$$\frac{A_{i,i+1}^{(-)} + A_{i,i-1}^{(+)}}{2} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{(2l)!} \cdot \left(\frac{qaE_i}{2k_BT}\right)^{2l} \cdot A^{(2l)},$$

$$\frac{A_{i,i+1}^{(-)} - A_{i,i-1}^{(+)}}{2} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{(2l+1)!} \cdot \left(\frac{qaE_i}{2k_BT}\right)^{2l+1} \cdot A^{(2l+1)}$$

получим

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{A_{i,i+1}^{(-)} + A_{i,i-1}^{(+)}}{2} \cdot n_i\right) - a\frac{\partial}{\partial x}\left(\left(A_{i,i+1}^{(-)} - A_{i,i-1}^{(+)}\right) \cdot n_i\right). \tag{2.8}$$

Опуская в (2.8) индекс "i" переходим к *обобщенному нелинейному по полю* $E(x;t)$ кинетическому уравнению

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(D_{diff}(x;t) \cdot n(x;t)\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(v_{mob}(x;t) \cdot n(x;t)\right). \tag{2.9}$$

В (2.9) приняты обозначения

$$D_{diff}(x;t) = a^2 \frac{A^{(-)} + A^{(+)}}{2}, \quad v_{mob}(x;t) = a\left(A^{(-)} - A^{(+)}\right), \tag{2.10}$$

$$A^{(\mp)}(x;t) = A^{(0)} + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(\pm 1)^l}{l!} \cdot \left(\frac{|\Delta U(x;t)|}{k_BT}\right)^l \cdot A^{(l)}. \tag{2.11}$$

В (2.11) $|\Delta U(x;t)| = \frac{qE(x;t)a}{2}$ — обусловленное электрическим полем $E(x;t)$ приращение потенциальной энергии протона при его переходе через потенциальный барьер, при условии $|\zeta(x;t)| = \left|\frac{\Delta U(x;t)}{k_BT}\right| < 1$.

На основании (2.10), (2.11), используя коэффициенты $D_{diff}^{(2l)} = a^2 \cdot A^{(2l)}$, $\mu_{mob}^{(2l+1)} = \frac{qa^2A^{(2l+1)}}{k_BT}$, имеем

$$D_{diff}(x;t) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{(2l)!} \cdot D_{diff}^{(2l)} \cdot \left(\frac{\Delta U(x;t)}{k_BT}\right)^{2l},$$

$$v_{mob}(x;t) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{(2l+1)!} \cdot \mu_{mob}^{(2l+1)} \cdot \left(\frac{\Delta U(x;t)}{k_BT}\right)^{2l} \cdot E(x;t). \tag{2.12}$$

В (2.12) $v_{mob}(x;t) = \mu_{mob}(x;t)\cdot E(x;t)$, $\mu_{mob}(x;t) = \sum\limits_{l=0}^{\infty} \frac{1}{(2l+1)!}\cdot \mu_{mob}^{(2l+1)} \cdot \left(\frac{\Delta U(x;t)}{k_B T}\right)^{2l}$.

Обозначая $z(x;t) = \frac{E(x;t)}{E_0}$, $\zeta_0 = \frac{qE_0 a}{2k_B T} < 1$, преобразуем (2.12)

$$D_{diff}(x;t) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{(2l)!}\cdot D_{diff}^{(2l)}\cdot \zeta_0^{2l}\cdot z^{2l}(x;t),$$

$$v_{mob}(x;t) = E_0 \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{(2l+1)!}\cdot \mu_{mob}^{(2l+1)}\cdot \zeta_0^{2l}\cdot z^{2l+1}(x;t). \tag{2.13}$$

Уравнение Пуассона запишем в виде [1; 10]

$$\frac{\partial z(x;t)}{\partial x} = \frac{q}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty E_0}\cdot \rho(x;t). \tag{2.14}$$

В (2.14) $\rho(x;t) = n(x;t) - n_0$ есть концентрация протонов избыточная над их равновесной концентрацией n_0; ε_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость. Граничное условие $\int\limits_0^d E(x;t)dx = V_0\cdot \exp(i\omega t)$, где $V_0 = E_0 d$, ω — амплитуда и круговая частота ЭДС, d — толщина кристалла [1], представим в форме

$$\int_0^d z(x;t)dx = d\cdot \exp(i\omega t). \tag{2.15}$$

Уравнение (2.9) преобразуется к одномерному уравнению неразрывности

$$q\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial \vec{j}_x}{\partial x} = 0. \tag{2.16}$$

В (2.16) плотность тока

$$\vec{j}_x(x;t) = q\left\{v_{mob}(x;t)\cdot n(x;t) - \frac{\partial}{\partial x}\left(D_{diff}(x;t)\cdot n(x;t)\right)\right\} \tag{2.17}$$

В начальный момент времени [1; 10]

$$n(x;0) = n_0. \tag{2.18}$$

Для модели блокирующих электродов $\vec{j}_x(0;t) = \vec{j}_x(d;t) = 0$ [1], согласно (2.17), имеем

$$\left[v_{mob}(x;t)\cdot n(x;t)\right]\Big|_{x=\{0;d\}} = \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(D_{diff}(x;t)\cdot n(x;t)\right)\right]\Bigg|_{x=\{0;d\}}. \tag{2.19}$$

В общем случае, преобразуем (2.9), (2.18), (2.19) к виду

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(D_{diff}(x;t)\cdot \rho(x;t)\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(v_{mob}(x;t)\cdot \rho(x;t)\right) + $$
$$+ n_0\frac{\partial^2 D_{diff}(x;t)}{\partial x^2} - n_0\frac{\partial v_{mob}(x;t)}{\partial x}, \tag{2.20}$$

$$\rho(x;0) = 0, \tag{2.21}$$

$$\left[v_{mob}(x;t)\cdot \rho(x;t) - \frac{\partial}{\partial x}\left(D_{diff}(x;t)\cdot \rho(x;t)\right)\right]\Bigg|_{x=\{0;d\}} =$$
$$= n_0\left(\frac{\partial}{\partial x}\left(D_{diff}(x;t)\cdot \rho(x;t)\right) - v_{mob}(x;t)\right)\Bigg|_{x=\{0;d\}}. \tag{2.22}$$

Решение уравнения (2.20) будем строить методом последовательных приближений, в виде *бесконечных рядов по степеням параметра сравнения* ζ_0

$$\rho(x;t) = \sum_{k=0}^{\infty} \rho^{(k)}(x;t)\cdot \zeta_0^k. \tag{2.23}$$

Подставляя (2.12), (2.13) и (2.23) в (2.20), с учетом (2.14), имеем

$$\sum_{k=0}^{\infty} \zeta_0^k \cdot \frac{\partial \rho^{(k)}}{\partial t} =$$

$$= \sum_{m=0}^{\infty}\sum_{l=0}^{\infty} A^{(2l)} \left\{ \frac{1}{(2l)!} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \left(\rho^{(m)} z^{2l}\right) - \frac{E_0 \mu_{mob}^{(2l+1)} a}{D_{diff}^{(2l)} (2l+1)!} \cdot \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\rho^{(m)} z^{2l+1}\right) \right\} \zeta_0^{2l+m} +$$

$$+ \frac{qan_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty E_0} \sum_{m=0}^{\infty}\sum_{l=0}^{\infty} A^{(2l)} \left\{ \frac{1}{(2l)!} \cdot 2l \cdot \left[\frac{qa(2l-1)}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty E_0} z^{2(l-1)} \cdot \rho^{(m)} \cdot \rho(x;t) + z^{2l-1} \frac{\partial \rho^{(m)}}{\partial \xi} \right] - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{(2l+1)!} (2l+1) z^{2l} \rho^{(m)} \frac{\mu_{mob}^{(2l+1)} a E_0}{D_{diff}^{(2l)}} \right\} \zeta_0^{2l+m}. \tag{2.24}$$

Пренебрегая в (2.24) слагаемым порядка $\rho^{(m)} \cdot \rho(x;t)$ и вводя обозначения $\gamma^{(2l+1)} = \frac{E_0 \mu_{mob}^{(2l+1)} a}{D_{diff}^{(2l)}}$, $\phi = = \frac{qa}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty E_0}$, $\theta^{(2l+1)} = n_0 \phi \gamma^{(2l+1)}$, $\xi = \frac{x}{a}$, получим

$$\sum_{k=0}^{\infty} \zeta_0^k \cdot \frac{\partial \rho^{(k)}}{\partial t} = \sum_{m=0}^{\infty}\sum_{l=0}^{\infty} A^{(2l)} \left\{ \frac{1}{(2l)!} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \left(\rho^{(m)} z^{2l}\right) - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{(2l+1)!} \cdot \gamma^{(2l+1)} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\rho^{(m)} z^{2l+1}\right) \right\} \zeta_0^{2l+m} +$$

$$+ \sum_{m=0}^{\infty}\sum_{l=0}^{\infty} A^{(2l)} \left\{ \frac{1}{(2l)!} \cdot 2l \cdot \phi n_0 \cdot z^{2l-1} \frac{\partial \rho^{(m)}}{\partial \xi} - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{(2l+1)!} (2l+1) \theta^{(2l+1)} z^{2l} \rho^{(m)} \right\} \zeta_0^{2l+m}. \tag{2.25}$$

На основании (2.25), при четных значениях номера $k = 2l + m = 2s$, $s = 0, 1, 2, 3, ...$, имеем

$$\frac{\partial \rho^{(2s)}}{\partial \tau^{(0)}} = \sum_{l=0}^{s} \frac{A^{(2l)}}{A^{(0)}} \left\{ \frac{1}{(2l)!} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \left(\rho^{(2(s-l))} z^{2l}\right) - \frac{1}{(2l+1)!} \cdot \gamma^{(2l+1)} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\rho^{(2(s-l))} z^{2l+1}\right) + \right.$$

$$\left. + \frac{2l}{(2l)!} \cdot \phi n_0 \cdot z^{2l-1} \frac{\partial \rho^{(2(s-l))}}{\partial \xi} - \frac{2l+1}{(2l+1)!} \cdot \theta^{(2l+1)} z^{2l} \rho^{(2(s-l))} \right\}, \tag{2.26}$$

а при нечетных значениях номера $k = 2l + m = 2s + 1$ соответственно

$$\frac{\partial \rho^{(2s+1)}}{\partial \tau^{(0)}} = \sum_{l=0}^{s} \frac{A^{(2l)}}{A^{(0)}} \left\{ \frac{1}{(2l)!} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \left(\rho^{(2(s-l)+1)} z^{2l}\right) - \right.$$

$$- \frac{1}{(2l+1)!} \cdot \gamma^{(2l+1)} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\rho^{(2(s-l)+1)} z^{2l+1}\right) +$$

$$\left. + \frac{2l}{(2l)!} \cdot \phi n_0 \cdot z^{2l-1} \frac{\partial \rho^{(2(s-l)+1)}}{\partial \xi} - \frac{2l+1}{(2l+1)!} \cdot \theta^{(2l+1)} z^{2l} \rho^{(2(s-l)+1)} \right\}. \tag{2.27}$$

В (2.26), (2.27) используется безразмерное время $\tau^{(0)} = A^{(0)} t$.

Из (2.21), с учетом (2.23), пишем

$$\rho^{(2s)}(\xi; 0) = 0, \quad \rho^{(2s+1)}(\xi; 0) = 0. \tag{2.28}$$

Подставляя (2.12), (2.13) и (2.23) в (2.22), с учетом (2.14), получим

$$\left[\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{\infty} \left[E_0 \frac{1}{(2l+1)!} \mu_{mob}^{(2l+1)} \cdot \left(z^{2l+1} \cdot \rho^{(m)}\right) - \frac{1}{(2l)!} \cdot D_{diff}^{(2l)} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(z^{2l} \cdot \rho^{(m)}\right) \right] \zeta_0^{2l+m} - \right.$$

$$- n_0 \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{\infty} \frac{q}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty E_0} \cdot \frac{1}{(2l)!} \cdot D_{diff}^{(2l)} \cdot 2l z^{2l-1} \cdot \rho^{(m)} \cdot \zeta_0^{2l+m} +$$

$$\left. \left. + n_0 E_0 \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{(2l+1)!} \mu_{mob}^{(2l+1)} \cdot z^{2l+1} \zeta_0^{2l} \right] \right|_{x=\{0;d\}} = 0. \tag{2.29}$$

Далее имеем

$$\left[\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{\infty} D_{diff}^{(2l)} \left[\frac{1}{(2l+1)!} \cdot \gamma^{(2l+1)} \left(z^{2l+1} \cdot \rho^{(m)}\right) - \frac{1}{(2l)!} \cdot \frac{\partial}{\partial \xi} \left(z^{2l} \cdot \rho^{(m)}\right) - \right. \right.$$

$$\left. - \frac{1}{(2l)!} \cdot n_0 \phi \cdot 2l z^{2l-1} \cdot \rho^{(m)} \right] \zeta_0^{2l+m} +$$

$$+n_0\sum_{l=0}^{\infty}D_{diff}^{(2l)}\frac{1}{(2l+1)!}\cdot\gamma^{(2l+1)}\cdot z^{2l+1}\zeta_0^{2l}\Bigg]\Bigg|_{x=\{0;d\}}=0. \quad (2.30)$$

На основании (2.30), при четных значениях номера $k=2l+m=2s,\ s=0,1,2,3,...,$ имеем

$$\Bigg[\sum_{l=0}^{s}D_{diff}^{(2l)}\Bigg[\frac{1}{(2l+1)!}\cdot\gamma^{(2l+1)}\left(z^{2l+1}\cdot\rho^{(2(s-l))}\right)-\frac{1}{(2l)!}\cdot\frac{\partial}{\partial\xi}\left(z^{2l}\cdot\rho^{(2(s-l))}\right)-$$

$$-\frac{1}{(2l)!}\cdot n_0\phi\cdot 2lz^{2l-1}\cdot\rho^{(2(s-l))}\Bigg]\zeta_0^{2s}+$$

$$+\ n_0\sum_{l=0}^{s}D_{diff}^{(2l)}\frac{1}{(2l+1)!}\cdot\gamma^{(2l+1)}\cdot z^{2l+1}\zeta_0^{2l}\Bigg]\Bigg|_{x=\{0;d\}}=0, \quad (2.31)$$

а при нечетных значениях номера $k=2l+m=2s+1$ соответственно

$$\Bigg[\sum_{l=0}^{s}D_{diff}^{(2l)}\Bigg[\frac{1}{(2l+1)!}\cdot\gamma^{(2l+1)}\left(z^{2l+1}\cdot\rho^{(2(s-l)+1)}\right)-\frac{1}{(2l)!}\cdot\frac{\partial}{\partial\xi}\left(z^{2l}\cdot\rho^{(2(s-l)+1)}\right)-$$

$$-\ \frac{1}{(2l)!}\cdot n_0\phi\cdot 2lz^{2l-1}\cdot\rho^{(2(s-l)+1)}\Bigg]\zeta_0^{2s+1}+$$

$$+\ n_0\sum_{l=0}^{s}D_{diff}^{(2l)}\frac{1}{(2l+1)!}\cdot\gamma^{(2l+1)}\cdot z^{2l+1}\zeta_0^{2l}\Bigg]\Bigg|_{x=\{0;d\}}=0. \quad (2.32)$$

На основании (2.26), (2.27), (2.28), (2.31), (2.312), в "нулевом" приближении по параметру ζ_0, принимая $k=2l+m=0,\ l=0,\ m=0,$ имеем

$$\frac{\partial\rho^{(0)}}{\partial\tau^{(0)}}=\frac{\partial^2}{\partial\xi^2}\left(\rho^{(0)}\right)-\gamma^{(1)}\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\rho^{(0)}z\right)-\theta^{(1)}\rho^{(0)}, \quad (2.33)$$

$$\rho^{(0)}(\xi;0)=0,\quad \left[\gamma^{(1)}\left(z\cdot\rho^{(0)}\right)-\frac{\partial\rho^{(0)}}{\partial\xi}+n_0\cdot\gamma^{(1)}\cdot z\right]\Bigg|_{x=\{0;d\}}=0. \quad (2.34)$$

В первом приближении по параметру ζ_0, соответственно $k=2l+m=1,\ l=0,\ m=1,$

$$\frac{\partial\rho^{(1)}}{\partial\tau^{(0)}}=\frac{\partial^2}{\partial\xi^2}\left(\rho^{(1)}\right)-\gamma^{(1)}\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\rho^{(1)}z\right)-\theta^{(1)}\rho^{(1)}, \quad (2.35)$$

$$\rho^{(1)}(\xi;0)=0,\quad \left[\left(\gamma^{(1)}(z\cdot\rho^{(1)})-\frac{\partial\rho^{(1)}}{\partial\xi}\right)\zeta_0+n_0\cdot\gamma^{(1)}\cdot z\right]\Bigg|_{x=\{0;d\}}=0. \quad (2.36)$$

Очевидно, что выражение (2.35) определяет функцию $\tilde{\rho}^{(1)}=\rho^{(1)}\zeta_0$. При этом выполняется равенство $\tilde{\rho}^{(1)}=\rho^{(0)}$.

Во втором приближении $k=2l+m=2,\ l=0,\ m=2;l=1,\ m=0$

$$\frac{\partial\rho^{(2)}}{\partial\tau^{(0)}}=\frac{\partial^2}{\partial\xi^2}\left(\rho^{(2)}\right)-\gamma^{(1)}\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\rho^{(2)}z\right)-\theta^{(1)}\rho^{(2)}+\frac{A^{(2)}}{A^{(0)}}\times$$

$$\times\left[\frac{1}{2}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\xi^2}\left(\rho^{(0)}z^2\right)-\frac{1}{3!}\cdot\gamma^{(3)}\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\rho^{(0)}z^3\right)+\phi n_0\cdot z\frac{\partial\rho^{(0)}}{\partial\xi}-\frac{1}{2}\cdot\theta^{(3)}z^2\rho^{(0)}\right], \quad (2.37)$$

$$\rho^{(2)}(\xi;0)=0,\quad \Bigg[D_{diff}^{(0)}\left[\gamma^{(1)}\left(z\cdot\rho^{(2)}\right)-\frac{\partial\rho^{(2)}}{\partial\xi}\right]\zeta_0^2+n_0\cdot\gamma^{(1)}\cdot z+$$

$$+D_{diff}^{(2)}\left[\frac{1}{3!}\cdot\gamma^{(3)}\left(z^3\cdot\rho^{(0)}\right)-\frac{1}{2!}\cdot\frac{\partial}{\partial\xi}\left(z^2\cdot\rho^{(0)}\right)-\frac{2}{2!}\cdot n_0\phi\cdot z\cdot\rho^{(0)}\right]\zeta_0^2+$$

$$+\frac{1}{3!}n_0\cdot\gamma^{(3)}\cdot z^3\cdot\zeta_0^2\Bigg]\Bigg|_{x=\{0;d\}}=0. \quad (2.38)$$

Очевидно, что выражение (2.37) определяет функцию $\tilde{\rho}^{(2}=\rho^{(2)}\zeta_0^2$. При этом, в (2.38) используются обозначения $\rho^{(0)}\zeta_0^2=\tilde{\rho}^{(1)}\zeta_0$ и $n_0\cdot\gamma^{(3)}\cdot z^3\cdot\zeta_0^2$.

В третьем приближении по параметру $\zeta_0,\ k=2l+m=3,\ l=0,\ m=3;\ l=1,\ m=1,$

$$\frac{\partial\rho^{(3)}}{\partial\tau^{(0)}}=\frac{\partial^2}{\partial\xi^2}\left(\rho^{(3)}\right)-\gamma^{(1)}\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\rho^{(3)}z\right)-\theta^{(1)}\rho^{(3)}+\frac{A^{(2)}}{A^{(0)}}\times$$

$$\times\left[\frac{1}{2}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\xi^2}\left(\rho^{(1)}z^2\right)-\frac{1}{3!}\cdot\gamma^{(3)}\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\rho^{(1)}z^3\right)+\phi n_0\cdot z\frac{\partial\rho^{(1)}}{\partial\xi}-\frac{1}{2}\cdot\theta^{(3)}z^2\rho^{(1)}\right], \tag{2.39}$$

$$\rho^{(3)}(\xi;0)=0,\quad \left[D^{(0)}_{diff}\left[\gamma^{(1)}\left(z\cdot\rho^{(3)}\right)-\frac{\partial\rho^{(3)}}{\partial\xi}\right]\zeta_0^3+n_0\cdot\gamma^{(1)}\cdot z+\right.$$
$$+D^{(2)}_{diff}\left[\frac{1}{3!}\cdot\gamma^{(3)}\left(z^3\cdot\rho^{(1)}\right)-\frac{1}{2!}\cdot\frac{\partial}{\partial\xi}\left(z^2\cdot\rho^{(1)}\right)-\frac{2}{2!}\cdot n_0\phi\cdot z\cdot\rho^{(1)}\right]\zeta_0^3+$$
$$\left.\left.+\frac{1}{3!}n_0\cdot\gamma^{(3)}\cdot z^3\cdot\zeta_0^2\right]\right|_{x=\{0;d\}}=0. \tag{2.40}$$

Выражение (2.39) определяет функцию $\tilde\rho^{(3}=\rho^{(3}\zeta_0^3$. При этом, в (2.40) используются $n_0\cdot\gamma^{(1)}\cdot z$ и $\rho^{(1)}\zeta_0^3==\tilde\rho^{(1)}\zeta_0^2,\ n_0\cdot\gamma^{(3)}\cdot z^3\cdot\zeta_0^2$.

В последующих приближениях по параметру ζ_0:

1) $k=2l+m=4,\ l=0,\ m=4,\ l=1,\ m=2;\ l=2,\ m=0$ определяет функцию $\tilde\rho^{(4)}=\rho^{(4)}\zeta_0^4$ с помощью $n_0\cdot\gamma^{(1)}\cdot z,\ \rho^{(2)}\zeta_0^4=\tilde\rho^{(2)}\zeta_0^2,\ n_0\cdot\gamma^{(3)}\cdot z^3\cdot\zeta_0^2$ и $\rho^{(0)}\zeta_0^4=\tilde\rho^{(1)}\zeta_0^3,\ n_0\cdot\gamma^{(5)}\cdot z^5\cdot\zeta_0^4$;

2) $k=2l+m=5,\ l=0,\ m=5,\ l=1,\ m=3,\ l=2,\ m=1$ определяет функцию $\tilde\rho^{(5)}=\rho^{(5)}\zeta_0^5$ с помощью $n_0\cdot\gamma^{(1)}\cdot z,\ \rho^{(3)}\zeta_0^5=\tilde\rho^{(3)}\zeta_0^2,\ n_0\cdot\gamma^{(3)}\cdot z^3\cdot\zeta_0^2$ и $\rho^{(1)}\zeta_0^5=\tilde\rho^{(1)}\zeta_0^4,\ \gamma^{(5)}\cdot z^5\cdot\zeta_0^4$;

3) $k=2l+m=6,\ l=0,\ m=6,\ l=1,\ m=4,\ l=2,\ m=2,l=3,\ m=0$ определяет функцию $\tilde\rho^{(6)}=\rho^{(6)}\zeta_0^6$ с помощью $n_0\cdot\gamma^{(1)}\cdot z,\ \rho^{(4)}\zeta_0^6=\tilde\rho^{(4)}\zeta_0^2,\ n_0\cdot\gamma^{(3)}\cdot z^3\cdot\zeta_0^2,\ \rho^{(2)}\zeta_0^6=\tilde\rho^{(2)}\zeta_0^4,\ \gamma^{(5)}\cdot z^5\cdot\zeta_0^4$ и $\rho^{(0)}\zeta_0^6=\tilde\rho^{(1)}\zeta_0^6,\ \gamma^{(7)}\cdot z^7\cdot\zeta_0^6$;

4) $k=2l+m=7,\ l=0,\ m=7,\ l=1,\ m=5,\ l=2,\ m=3,l=3,\ m=1$ определяет функцию $\tilde\rho^{(7)}=\rho^{(7)}\zeta_0^7$ с помощью $n_0\cdot\gamma^{(1)}\cdot z,\ \rho^{(5)}\zeta_0^7=\tilde\rho^{(5)}\zeta_0^2,\ n_0\cdot\gamma^{(3)}\cdot z^3\cdot\zeta_0^2,\ \rho^{(3)}\zeta_0^7=\tilde\rho^{(3)}\zeta_0^4,\ \gamma^{(5)}\cdot z^5\cdot\zeta_0^4$ и $\rho^{(1)}\zeta_0^7=\tilde\rho^{(1)}\zeta_0^6,\ \gamma^{(7)}\cdot z^7\cdot\zeta_0^6$ и т.д.

В приближении четного порядка $k=2l+m=2s$ по параметру ζ_0,

$$l=0,\ m=2s,\ l=1,\ m=2(s-1),\ l=2,\ m=2(s-2),\ l=3,\ m=2(s-3),$$
$$l=4,\ m=2(s-4),\dots,l=l,\ m=2(s-l),\dots,l=s,\ m=0,$$

функция $\tilde\rho^{(2s)}=\rho^{(2s)}\zeta_0^{2s}$ определяется с помощью

$$n_0\cdot\gamma^{(1)}\cdot z,$$
$$\rho^{(2(s-1))}\zeta_0^{2s}=\tilde\rho^{(2(s-1))}\zeta_0^2,\ \ n_0\cdot\gamma^{(3)}\cdot z^3\cdot\zeta_0^2,\ \ \rho^{(2(s-2))}\zeta_0^{2s}=\tilde\rho^{(2(s-2))}\zeta_0^4,\gamma^{(5)}\cdot z^5\cdot\zeta_0^4,$$
$$\rho^{(2(s-3))}\zeta_0^{2s}=\tilde\rho^{(2(s-3))}\cdot\zeta_0^6,\ \ \gamma^{(7)}\cdot z^7\cdot\zeta_0^6,\ \ \rho^{(2(s-4))}\zeta_0^{2s}=\tilde\rho^{(2(s-4))}\cdot\zeta_0^8,\ \ \gamma^{(9)}\cdot z^9\cdot\zeta_0^8,\dots,$$
$$\rho^{(2(s-l))}\zeta_0^{2s}=\tilde\rho^{(2(s-l))}\cdot\zeta_0^{2l},\ \ \gamma^{(2l+1)}\cdot z^{(2l+1)}\cdot\zeta_0^{2l},\dots,$$
$$\rho^{(0)}\zeta_0^{2s}=\tilde\rho^{(1)}\cdot\zeta_0^{2s-1},\ \ \gamma^{(2s+1)}\cdot z^{(2s+1)}\cdot\zeta_0^{2s}. \tag{2.41}$$

В приближении нечетного порядка $k=2l+m=2s+1$ по параметру ζ_0,

$$l=0,\ m=2s+1,\ l=1,\ m=2(s-1)+1,$$
$$l=2,\ m=2(s-2)+1,\ l=3,\ m=2(s-3),\ l=4,$$
$$m=2(s-4),\dots,l=l,\ m=2(s-l),\dots,l=s,\ m=0$$

функция $\tilde\rho^{(2s+1)}=\rho^{(2s+1)}\zeta_0^{2s+1}$ определяется с помощью

$$n_0\cdot\gamma^{(1)}\cdot z,$$
$$\rho^{(2(s-1)+1)}\zeta_0^{2s+1}=\tilde\rho^{(2(s-1)+1)}\zeta_0^2,\ \ n_0\cdot\gamma^{(3)}\cdot z^3\cdot\zeta_0^2,\ \ \rho^{(2(s-2)+1)}\zeta_0^{2s+1}=$$
$$=\tilde\rho^{(2(s-2)+1)}\zeta_0^4,\gamma^{(5)}\cdot z^5\cdot\zeta_0^4,$$
$$\rho^{(2(s-3)+1)}\zeta_0^{2s}=\tilde\rho^{(2(s-3)+1)}\cdot\zeta_0^6,\ \ \gamma^{(7)}\cdot z^7\cdot\zeta_0^6,\ \ \rho^{(2(s-4)+1)}\zeta_0^{2s+1}=$$
$$=\tilde\rho^{(2(s-4)+1)}\cdot\zeta_0^8,\ \ \gamma^{(9)}\cdot z^9\cdot\zeta_0^8,\dots,$$
$$\rho^{(2(s-l)+1)}\zeta_0^{2s+1}=\tilde\rho^{(2(s-l)+1)}\cdot\zeta_0^{2l},\ \ \gamma^{(2l+1)}\cdot z^{(2l+1)}\cdot\zeta_0^{2l},\dots,$$
$$\rho^{(0)}\zeta_0^{2s+1}=\tilde\rho^{(1)}\cdot\zeta_0^{2s},\quad \gamma^{(2s+1)}\cdot z^{(2s+1)}\cdot\zeta_0^{2s}. \tag{2.42}$$

Для полного описания схемы решения кинетического уравнения (2.20) представим (2.14), (2.15) в виде

$$\frac{\partial z(\xi;\tau^{(0)})}{\partial\xi}=\phi\rho(\xi;\tau^{(0)}),\qquad \int\limits_0^{\frac{d}{a}}z(\xi;\tau^{(0)})d\xi=\frac{d}{a}\cdot\exp\left(\frac{i\omega\tau^{(0)}}{A^{(0)}}\right). \tag{2.43}$$

Непосредственная реализация данной схемы, в виде аналитических функций $\tilde\rho^{(2s)}(\xi;\tau^{(0)})=\rho^{(2s)}(\xi;\tau^{(0)})\cdot\cdot\zeta_0^{2s},\ \tilde\rho^{(2s+1)}(\xi;\tau^{(0)})=\rho^{(2s+1)}(\xi;\tau^{(0)})\cdot\zeta_0^{2s+1}$, выходит за пределы данной работы и будет выполнена в дальнейшем.

3. Влияние нелинейностей на время релаксации

Выражения (2.10), (2.12) позволяют представить время релаксации для микроскопических актов переходов протонов через потенциальный барьер

$$\tau(T) = \frac{1}{\Omega(x;t)}, \quad \Omega(x;t) = \frac{D_{diff}(x;t)}{a^2}, \tag{3.1}$$

где $\Omega(x;t)$ — средняя частота переходов, в виде

$$\tau(T) = \frac{1}{A^{(0)}(T) + \sum\limits_{l=1}^{\infty} \frac{1}{(2l)!} \cdot (\frac{qa}{2k_BT})^{2l} \cdot A^{(2l)} \cdot E^{2l}(x;t)}. \tag{3.2}$$

Дальнейшее исследование выражения (3.2) будем строить относительно критической температуры $T_{mov} = \frac{\hbar\sqrt{2U_0}}{\pi\delta_0 k_B\sqrt{mU_0}}$ [8], разделяющей температурные области (зоны) туннельных ($T < T_{mov}$, $X > \Lambda$) и термически активируемых ($T > T_{mov}$, $X < \Lambda$) переходов протонов. Так, принимая для низкотемпературных максимумов плотности ТСТД халькантита $U_0 = 0,07$ эВ [1], для флогопита $U_0 = 0,05$ эВ [1], при $\delta_0 = 0,85\cdot 10^{-10}$ м [10], получаем соответственно: $T_{mov,chalcanthite} \approx 99$ K, $T_{mov,ph\log opite} \approx 83$ K.

В области температур $T \ll T_{mov}$, $\frac{\Lambda}{X} = \frac{\pi\delta_0 k_B T\sqrt{m}}{\hbar\sqrt{2U_0}} \ll 1$ и $A^{(2l)} \to A^{(2l)}_{tunn} = \frac{\nu_0}{2}\left\langle D^{(2l)}\right\rangle$, формула (3.2), в пределе, дает

$$\tau(T) \to \tau_{tunn}(T) = \frac{2}{\nu_0\left[\left\langle D^{(0)}\right\rangle + \sum\limits_{l=1}^{\infty} \frac{1}{(2l)!}\cdot\left(\frac{\Delta U}{k_BT}\right)^{2l}\cdot\left\langle D^{(2l)}\right\rangle\right]}, \tag{3.3}$$

откуда, в силу $\left\langle D^{(2l)}\right\rangle \approx \frac{\Lambda^{2l}}{X^{2l}\left(1-\frac{\Lambda}{X}\right)}\exp(-\Lambda)$, имеем

$$\tau_{tunn}(T) \approx \frac{2\left(1-\frac{\Lambda}{X}\right)\cdot\exp(\Lambda)}{\nu_0\left[1 + \sum\limits_{l=1}^{\infty}\frac{1}{(2l)!}\cdot\left(\Lambda\frac{\Delta U}{U_0}\right)^{2l}\right]}, \tag{3.4}$$

и, при условии $\Lambda\frac{\Delta U}{U_0} \ll 1$,

$$\tau_{tunn}(T) \approx \frac{2\left(1-\frac{\Lambda}{X}\right)\cdot\exp(\Lambda)}{\nu_0 \mathrm{ch}\left(\frac{\Lambda\cdot\Delta U}{U_0}\right)}. \tag{3.5}$$

При сверхнизких температурах, когда $\frac{\Lambda}{X} \to 0$, из (3.5)

$$\tau_{tunn(T)} \to \frac{2\cdot\exp(\Lambda)}{\nu_0}. \tag{3.6}$$

Выражение (3.5) указывает на слабую зависимость времени релаксации от температуры в области туннельных переходов ($T \ll T_{mov}$), а выражение (3.6) позволяет утверждать, что вблизи температуры абсолютного нуля время релаксации есть функция только параметров релаксаторов и параметров потенциального рельефа, заложенных в параметре Λ.

Формула (3.3), с учетом (2.2), преобразуется к виду

$$\tau(T) = \frac{2}{\nu_0\left(\exp\left(-\frac{U_0}{k_BT}\right)\cdot\mathrm{ch}\left(\frac{\Delta U}{k_BT}\right) + \frac{\exp(-\Lambda)\cdot\mathrm{ch}\left(\frac{\Lambda\cdot\Delta U}{U_0}\right) - \exp\left(-\frac{U_0}{k_BT}\right)\cdot\mathrm{ch}\left(\frac{\Delta U}{k_BT}\right)}{1-\frac{\Lambda k_BT}{U_0}}\right)}, \tag{3.7}$$

откуда, в нулевом приближении по полю ($\Delta U = 0$), в области низких температур $\left(\frac{\Lambda k_BT}{U_0} \ll 1\right)$, очевидно $\tau^{(0)}(T) \approx \frac{2\left(1-\frac{\Lambda\cdot k_BT}{U_0}\right)}{\nu_0}\cdot e^{\Lambda}$, а при сверхнизких температурах имеем $\tau^{(0)}(0) \to \frac{2}{\nu_0}\cdot e^{\Lambda}$, что согласуется с (3.5), (3.6).

Из (3.3), с учетом (2.2), очевидно

$$\tau(T) = \left[\frac{1}{\tau^{(0)}(T} + \sum_{l=1}^{\infty}\frac{1}{(2l)!}\cdot\left(\frac{qa}{2k_BT}\right)^{2l}\cdot\frac{1}{\tau^{(2l)}(T)}\cdot E^{2l}(x;t)\right]^{-1}. \tag{3.8}$$

В (3.8)

$$\tau^{(2l)}(T) = \frac{2}{\nu_0}\left[\exp(-X) + \frac{\left(\frac{\Lambda}{X}\right)^{2l}\exp(-\Lambda) - \exp(-X)}{1-\frac{\Lambda}{X}}\right]^{-1}. \tag{3.9}$$

Принимая в (3.9) $\frac{\Lambda}{X} \ll 1$, приближенно имеем $\tau^{(2l)}(T) \to \frac{2}{\nu_0} \cdot \left[\frac{\left(\frac{\Lambda}{X}\right)^{2l} \cdot \exp(-\Lambda)}{1-\frac{\Lambda}{X}}\right]^{-1}$, откуда, в пределе $\frac{\Lambda}{X} \to 0$, начиная с порядка $2l = 2$, $\tau^{(2l)}(0) \to \infty$. Исключение представляет случай $2l = 0$, $\tau^{(0)}(0) \to \frac{2}{\nu_0} \cdot \exp(\Lambda)$. Тогда, из (3.8) имеем $\tau(0) \to \frac{\tau^{(0)}(0)}{\mathrm{ch}\left(\frac{\Lambda \cdot \Delta U}{U_0}\right)}$, что согласуется с выражениями (3.5), (3.6)

$$\tau_{tunn}(T) \approx \frac{\tau^{(0)}(0) \cdot \left(1 - \frac{\Lambda}{U_0} \cdot k_B T\right)}{\mathrm{ch}\left(\frac{\Lambda \cdot \Delta U}{U_0}\right)}. \tag{3.10}$$

Выводы

1 . Из сравнительного анализа существующих методов теоретического описания релаксационной поляризации в КВС установлено, что феноменологическая модель [1; 10], построенная в линейном приближении по параметру $\zeta(x;t) = \frac{qE(x;t)a}{2k_B T} < 1$ [1; 13], ограничена по поляризующему полю ($E_0 \approx 100 - 1000$ кВ/м) и температуре ($T \approx 70 \div 250$ К) и применима, для сравнения с экспериментом, в интервале значений параметра $\varsigma_0 = \frac{qE_0 a}{k_B T} \approx 0,001 \div 0,01$. При температурах $T \approx 100 \div 250$ К линейное приближение по малому параметру γ [1] хорошо согласуется с экспериментом [6; 9], а вне данного диапазона температур роль *нелинейных* поляризационных эффектов усиливается, что требует учета последующих (как минимум с третьего) приближений теории возмущений. Природа этих нелинейностей объясняется влиянием туннельных (квантовых) переходов протонов ($T \approx 70 \div 100$ К) и релаксацией объемного заряда ($T \approx 250 \div 450$ К) и обуславливает отклонении от *дебаевских законов* частотно-температурной дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости (КДП) [13]. 2. Построено *обобщенное квазиклассическое кинетическое уравнение* (2.20), позволяющее, на основе единой аналитической схемы, *методом последовательных приближений* (2.23), исследовать механизм *нелинейной релаксационной (объемно-зарядовой) поляризации* в КВС в диапазоне температур $T \approx 1 \div 1500$ К и полей $E_0 \approx 10^5 \div 10^8$ В/м. Доказано, что уравнение Фоккера-Планка [1] получается из уравнения (2.20) в линейном приближении по параметру $\zeta(x;t) = \frac{qE(x;t)a}{2k_B T}$. Учет более высоких степеней параметра $\zeta_0 = \frac{qE_0 a}{2k_B T}$ в (2.23) усиливает влияние квантовых эффектов на малый параметр теории возмущений (1.2). 3. Формально обобщенное кинетическое уравнение (2.20) применимо и к другим, схожим с КВС по структуре и свойствам кристаллической решетки, кристаллам с ионной проводимостью. Не исключается применимость развиваемых аналитических методов к исследованию суперионной проводимости и квазисегнетоэлектрического эффекта (1250 К, 1 кГц) в корундо-циркониевой-керамике (КЦК) [16]. 4. Исследовано влияние нелинейностей на времена релаксации для микроскопических процессов переходов протонов через потенциальный барьер (выражения (3.2), (3.3), (3.8)). Установлена слабая зависимость времени релаксации от температуры при квантовых переходах (3.5), (3.10). Вблизи температуры абсолютного нуля время релаксации от температуры не зависит (3.6).

Литература

[1] Тонконогов М.П. Диэлектрическая спектроскопия кристаллов с водородными связями. Протонная релаксация // УФН. 1998. Т. 168, № 1. С. 29–54.

[2] 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: Издательство ТПУ, 2008. С. 289.

[3] Белоненко М.Б. Особенности нелинейной динамики лазерного импульса в фоторефрактивном сегнетоэлектрике с водородными связями // Квантовая электроника. 1998. Т. 25, № 3. С. 255–258.

[4] Reijers R., Haije W. Literature review on high temperature proton conducting materials // Energy research Centre of the Netherlands. 2008. ECN-E-08-091.

[5] Ярославцев А.Б. Основные направления разработки и исследования твердых электролитов // Успехи химии. 2016. Т. 85. С. 1255.

[6] Тонконогов М.П., Исмаилов Ж.Т., Тимохин В.М., Фазылов К.К., Калытка В.А., Баймуханов З.К. Нелинейная теория спектров термостимулированных токов в сложных кристаллах с водородными связями // Известия Вузов. Физика. 2002. № 10. С. 76–84.

[7] 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.

[8] Калытка В.А., Коровкин М.В. Дисперсионные соотношения для протонной релаксации в твердых диэлектриках // Известия Вузов. Физика. 2016. Т. 59, № 12. С. 150–159.

[9] Тонконогов М.П., Кукетаев Т.А., Фазылов К.К., Калытка В.А. Квантовые эффекты при термодеполяризации в сложных кристаллах с водородными связями // Известия ВУЗов. Физика. 2004. № 6. С. 8–15.

[10] Калытка В.А., Коровкин М.В. Протонная проводимость. Монография. Издательский Дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2015. 180 с.

[11] Тимохин В.М. Особенности протонного транспорта в широкозонных диэлектриках // Прикладная физика. 2012. № 1. С. 12–18.

[12] Тимохин В.М. Туннельный эффект и протонная релаксация в электротехнических материалах // Успехи современного естествознания. 2010. № 3. С. 134–136.

[13] Калытка В.А., Никонова Т.Ю. Нелинейные электрофизические свойства протонных полупроводников и диэлектриков // Актуальные проблемы электронного приборостроения (АПЭП - 2016): труды XIII Международной научно-практической конференции. Электронно-физическая секция. Новосибирск, 2016. Т. 2. С. 57–65.

[14] 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.

[15] Самойлович А.Г., Клингер М.И., Кореблит Л.Л. Новый вывод неравновесной функции распределения в полупроводниках // ФТТ: сб. статей II. 1959. С. 121–135.

[16] Анненков Ю.М., Ивашутенко А.С., Власов И.В., Кабышев А.В. Электрические свойства корундо-циркониевой керамики // Известия Томского политехнического университета. 2005. Т. 308, № 7. С. 35–38.

References

[1] Tonkonogov M.P. *Dielektricheskaia spektroskopiia kristallov s vodorodnymi sviaziami. Protonnaia relaksatsiia* [Dielectric spectroscopy of crystals with hydrogen bonds. Proton relaxation]. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk* [Physics-Uspekhi (Advances in Physical Sciences)], 1998, Vol. 168, no. 1, pp. 29–54 [in Russian].

[2] Antonova A.M, Vorobyov A.V., Lyalikov B.A. *K vyboru materialov dlia netraditsionnoi teplovoi izoliatsii oborudovaniia TES i AES* [To the choice of materials for non-traditional thermal insulation for thermal and nuclear power stations]. In: Energetika: ekologiia, nadezhnost', bezopasnost': materialy XIV Vserossiiskoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii [Energy: ecology, reliability, safety: proceedings of the 14-th Russian scientific and technical conference]. Tomsk: Izdatel'stvo TPU, 2008, p. 289 [in Russian].

[3] Belonenko M.B. Osobennosti nelineinoi dinamiki lazernogo impul'sa v fotorefraktivnom segnetoelektrike s vodorodnymi sviaziami [Peculiarities of laser pulse nonlinear dynamics in photorefractive ferroelectrics with hydrogen bonds]. *Kvantovaia elektronika* [Quantum electronics], 1998, Vol. 25, no. 3, pp. 255-258 [in Russian].

[4] Reijers R., Haije W. Literature review on high temperature proton conducting materials. *Energy research Centre of the Netherlands*, 2008, ECN-E-08-091 [in English].

[5] Yaroslavtsev A.B. *Osnovnye napravleniia razrabotki i issledovaniia tverdykh elektrolitov* [The main directions of development and research of solid electrolytes]. *Uspekhi khimii* [Russian chemical reviews], 2016, Vol. 85, p. 1255 [in Russian].

[6] Tonkonogov M.P., Ismailov Zh.T., Timokhin V.M., Fazylov K.K., Kalytka V.A., Baimukhanov Z.K. *Nelineinaia teoriia spektrov termostimulirovannykh tokov v slozhnykh kristallakh s vodorodnymi sviaziami* [Nonlinear theory of spectra of thermally stimulated currents in complex crystals with hydrogen-bonds]. *Izvestiia Vuzov. Fizika* [Russian Physics Journal], 2002, no. 10, pp. 76–84 [in Russian].

[7] Annenkov Yu.M., Kalytka V.A., Korovkin M.V. *Kvantovye effekty pri migratsionnoi poliarizatsii v nanometrovykh sloiakh protonnykh poluprovodnikov i dielektrikov pri sverkhnizkikh temperaturakh* [Quantum effects under migratory polarization in nanometer layers of proton semiconductors and dielectrics at ultralow temperatures]. *Izvestiia Vuzov. Fizika* [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 [in Russian].

[8] Kalytka V.A., Korovkin M.V. *Dispersionnye sootnosheniia dlia protonnoi relaksatsii v tverdykh dielektrikakh* [Dispersion relations for proton relaxation in solid dielectrics]. *Izvestiia Vuzov. Fizika* [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 [in Russian].

[9] Tonkonogov M.P., Kuketayev T.A., Fazylov K.K., Kalytka V.A. *Kvantovye effekty pri termodepoliarizatsii v slozhnykh kristallakh s vodorodnymi sviaziami* [Quantum effects under thermostimulated depolarization in compound hydrogen-bonded crystals]. *Izvestiia Vuzov. Fizika* [Russian Physics Journal], 2004, Vol. 47, no. 6, pp. 583–590. Translated from *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Fizika*, 2004, Vol. 47, no. 6, pp. 8–15 [in Russian].

[10] Kalytka V.A., Korovkin M.V. *Protonnaia provodimost'. Monografiia* [Proton conductivity. Monograph]. Saarbrucken: LAP Lambert Academic Publishing, 2015, 180 p. [in Russian].

[11] Timokhin V.M. *Osobennosti protonnogo transporta v shirokozonnykh dielektrikakh* [Peculiarities of the proton transport in widezone crystals]. *Prikladnaya Fizika* [Applied Physics], 2012, no. 1, pp. 12–18 [in Russian].

[12] Timokhin V.M. *Tunnel'nyi effekt i protonnaia relaksatsiia v elektrotekhnicheskikh materialakh* [Tunneling effect and proton relaxation in electrical materials]. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniia* [Advances in current natural sciences], 2010, no. 3, pp. 134–136 [in Russian].

[13] Kalytka V.A., Nikonova T.Yu. *Nelineinye elektrofizicheskie svoistva protonnykh poluprovodnikov i dielektrikov* [Non-linear electrophysical properties of proton semiconductors and dielectrics]. In: *Aktual'nye problemy elektronnogo priborostroeniia (APEP - 2016): trudy XIII Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii. Elektronno-fizicheskaia sektsiia* [Actual problems of electronic instrument engineering (APEIE-2016): proceedings of XIII International scientific and practical conference. In 12 Volumes. Volume 2: Electron-Physical Section]. Novosibirsk, 2016, Vol. 2, pp. 57–65 [in Russian].

[14] Kalytka V.A., Baimukhanov Z.K., Mekhtiev A.D. *Nelineinye effekty pri poliarizatsii dielektrikov so slozhnoi kristallicheskoi strukturoi* [Non-linear effects under polarization of dielectrics with compound crystalline structure]. *Doklady Akademii nauk vysshei shkoly Rossiiskoi Federatsii Doklady akademii nauk vysshei shkoly Rossiiskoi 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. [in Russian].

[15] Samoylovich A.G., Klinger M.I., Koreblit L.L. *Novyi vyvod neravnovesnoi funktsii raspredeleniia v poluprovodnikakh* [New conclusion of unbalanced distribution function in semiconductors]. In: *FTT: sb. statei II* [Solid State Physics: collection of articles II], 1959, no. 2, pp. 121–135 [in Russian].

[16] Annenkov Yu., Ivashutenko A.S., Vlasov I.V, Kabyshev A.V. *Elektricheskie svoistva korundo-tsirkonievoi keramiki* [The electrical properties of corundum-zirconium ceramics]. *Izvestiia Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University], 2005, Vol. 308, no. 7, pp. 35–38 [in Russian].

V.A. Kalytka[2]

MATHEMATICAL DESCRIPTION OF NON-LINEAR RELAXATING POLARIZATION IN DIELECTRICS WITH HYDROGEN BONDS

Analytical investigating of the patterns of relaxation (volume-charge) polarization in dielectric materials class hydrogen bonded crystals (HBC) in the wide range of temperature (1–1500 K) and polarizing field strengths (100 kV/m–100 MV/m) in alternating field at frequencies of about 1 kHz–10 MHz is made. The generalized nonlinear by the polarizing field the semi-classical kinetic equation of proton relaxation, having (in this model) sense the protons current continuity equation solving by method of successive approximation by decomposition in infinite power series in comparison parameter is built. It is established that in the range of low fields (100–1000 kV/m) and high temperatures (100–250 K) the generalized kinetic equation is converted to the linearized Fokker-Planck equation and at low (70–100 K) and sufficiently high (250–450 K) temperatures are showed the nonlinear polarization effects caused respectively by proton tunneling and volume charge relaxation. With ultra - low (1–10 K) and ultra-high (500–1500 K) temperatures in the range of high fields (10 MV/m–100 MV/m) the contribution of such effects to the polarization is amplified. The influence of the non-linearities to relaxation times for microscopic acts of transitions protons through the potential barrier is studied.

Key words: hydrogen bonded crystals (HBC), proton relaxation and conductivity, generalized nonlinear kinetic equation, equations of Fokker-Planck.

Статья поступила в редакцию 28/*VII*/2017.
The article received 28/*VII*/2017.

[2] *Kalytka Valeriy Aleksandrovich* (kalytka@mail.ru), Department of Power Engineering Systems, Karaganda State Technical University, 56, Bulvar Mira Av., Karaganda, 100012, Kazakhstan.