

На правах рукописи

Калытка Валерий Александрович

**АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫХ
ТОКОВ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ С ВОДОРОДНЫМИ
СВЯЗЯМИ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

01.04.07. – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск - 2012

Работа выполнена в Карагандинском государственном университете им. академика Е.А. Букетова и в Национальном исследовательском Томском политехническом университете

Научные руководители:

Тонконогов Марк Павлович

доктор технических наук, профессор

Коровкин Михаил Владимирович

доктор физико – математических наук,
профессор

Официальные оппоненты:

Анненков Юрий Михайлович;

д.ф.-м.н., профессор кафедры электро-механических комплексов и материалов Энергетического института Национального исследовательского Томского политехнического университета

Грибенюков Александр Иванович

к.ф.-м.н., зав.лаб. оптических кристаллов Института мониторинга климатических и экологических систем СО РАН

Ведущая организация:

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск)

Защита состоится «23» мая 2012 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.02 при Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу: г. Томск, ул. Усова 7, ауд. № 217; e-mail: mvk@tpu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ТПУ по адресу: г.Томск, ул.Белинского, 55.

Автореферат разослан « ____ » апреля 2012 г.

Учёный секретарь диссертационного совета
д.ф.-м.н., профессор

Коровкин М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Представленная диссертационная работа посвящена аналитическому исследованию спектров токов термостимулированной деполяризации (ТСТД) в кристаллах с водородными связями (КВС) при низких (вблизи температуры жидкого азота) и сверхнизких (в диапазоне температур жидкого гелия) температурах.

В последние два десятилетия материалы с водородными связями находят широкое применение в электротехнической промышленности, электронике, оптоэлектронике и авиастроении в качестве электроизоляционных и термоизоляционных материалов, элементов лазеров, элементов памяти микросхем ЭВМ.

Модельный кристалл с водородными связями (лед) в зависимости от геометрии расположения атомов кислорода в пространстве кристаллической решетки имеет гексагональную (вюрцит), или кубическую (сфалерит) структуру и характеризуется большой диэлектрической проницаемостью, обусловленной дипольной поляризацией и малой удельной объемной электрической проводимостью. Механизм диэлектрической релаксации и электретные свойства льда хорошо изучены в работах М.П. Тонконогова [1], которым установлено, что в температурном диапазоне 70 – 450 К релаксационные процессы в КВС обусловлены диффузионным переносом протонов по водородным связям в направлении поляризующего поля (протонная проводимость).

Электрофизические свойства сложных кристаллов с водородными связями (слоистые силикаты, кристаллогидраты) хорошо изучены в области высоких температур. М.П. Тонконовым, В.М. Тимохиным, В.А. Мироновым выполнены прецизионные измерения температурных зависимостей термостимулированного тока деполяризации в кристаллах природного флогопита, мусковита, онотского талька, халькантита, откуда установлено, что высокотемпературные максимумы (130 – 450 К) плотности ТСТД обусловлены релаксацией ионизационных ($\text{H}_3\text{O}^+; \text{OH}^-$) и ориентационных (L,D) дефектов Бьеррума и переориентацией молекул воды. Однако, обнаруженные в эксперименте низкотемпературные (вблизи температуры жидкого азота) максимумы термостимулированного тока аналитически не исследовались из-за отсутствия строгой кинетиче-

ской теории протонной релаксации при температурах ниже критической. По предположению М.П. Тонконогова, миграционная поляризация в КВС в области низких температур (70 – 100 К) обусловлена не классическими (термоактивационными), а квантовыми (туннельными) переходами протонов внутри и между ионами анионной подрешетки [1].

В качестве объектов исследования в данной диссертационной работе выбраны кристаллы природного флогопита $KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ (месторождение Слюдянка) и химически чистого халькантита $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Во флогопите и халькантите, как и во льду, формируются отрицательные термостимулированные токи деполяризации (ТСТД), в результате чего возникает электрнетное состояние, которое является весьма существенным при их использовании в промышленности (в элементах памяти, мембранах). Исследование размерных эффектов при протонной релаксации в нанометровых слоях кристаллогидратов и слоистых силикатов открывает перспективы технического внедрения материалов с водородными связями в качестве элементов интегральных компьютерных наносхем, что и определяет **актуальность** выбранной темы диссертации.

Целью данной диссертационной работы является аналитическое исследование протонной релаксации при термодеполяризации в области низких температур и компьютерный расчет на этой основе параметров релаксаторов в материалах с водородными связями, на примере флогопита и халькантита. Для достижения указанной **цели** необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Построить решение системы уравнений Фоккера-Планка в квадратичном и Пуассона в линейном приближении по поляризирующему полю при блокирующих электродах, и предложить формулу для плотности термостимулированного тока деполяризации, что позволит более строго учесть обусловленные туннелированием протонов нелинейные эффекты при низких температурах (70 – 100 К).

2. Методом минимизации функции сравнения в окрестности каждого монорелаксационного максимума построить теоретические спектры токов термостимулированной деполяризации и вычислить параметры релаксаторов в кристаллогидратах (халькантит) и слюдах (флогопит) в широком температурном диапазоне (70 – 450 К) в нелинейном приближении по поляризирующему полю.

Установить влияние туннелирования на равновесную концентрацию дефектов Бьеррума.

3. Определить энергетический спектр и волновые функции протонов, мигрирующих в поле многоямного кристаллического потенциального рельефа прямоугольной формы в присутствии возмущающего электрического поля электретного заряда при блокирующих электродах.

4. Рассчитать неравновесную матрицу плотности для протонной подсистемы, что позволит более строго выявить влияние квантового распределения релаксаторов (протонов) по уровням энергии квазидискретного спектра на кинетику диэлектрической релаксации.

5. Исследовать размерные эффекты в нанометровых (10 – 100 нм) слоях слюды и кристаллогидратов при низких и сверхнизких температурах.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Развита физическая и математическая модели термостимулированной деполяризации в кристаллах с водородными связями, на примере халькантита и флогопита, при низких температурах (вблизи температуры жидкого азота).

2. Впервые, путем прямого квантово – механического расчета плотности тока термостимулированной деполяризации в квазиклассическом приближении с помощью аппарата матрицы плотности исследован механизм миграционной поляризации (диффузионный перенос релаксаторов по водородным связям в направлении внешнего электрического поля) в слоистых кристаллах в области низких температур.

3. Из трансцендентного спектрального уравнения установлено, что сокращение исследуемого образца от 30000 до 3 нм сопровождается уменьшением количества уровней энергии в потенциальных ямах низкотемпературных релаксаторов на 90 – 99 %.

4. Температурное положение максимума плотности тока термостимулированной деполяризации с уменьшением толщины кристаллического слоя до нанометровых размеров (3 – 30 нм) смещается в сторону сверхнизких температур (4 – 25 К), а по амплитуде плотность ТСТД возрастает на 3 – 4 порядка, т.е. возникает протонная сверхпроводимость - квантовый макроскопический эф-

фekt, связанный с резким возрастанием (на 3-4 порядка) плотности термостимулированного тока поляризации (ТСТ) вблизи температуры жидкого гелия.

5. С помощью процедуры компьютерного сопоставления экспериментальных и теоретических графиков термостимулированных токов деполяризации вычислены с учетом туннелирования параметры релаксаторов в кристаллах флогопита и халькантита при низких температурах.

Научная и практическая значимость результатов работы.

Установлен эффект резкого возрастания амплитуды плотности ТСТД низкотемпературных релаксаторов в нанометровых структурах слоистых кристаллов, что делает целесообразной разработку сложных технологий выращивания нанопленок химически чистых слоистых кристаллов. Разработка элементов памяти на слоистых минералах позволит создать в перспективе технически эффективные интегральные протонные наносхемы, более дешевые и удобные при эксплуатации, в сравнении с традиционными полупроводниковыми микросхемами ЭВМ. Обнаружен размерный эффект при протонной релаксации в КВС, проявляющийся в смещении теоретического максимума тангенса угла диэлектрических потерь высокотемпературных релаксаторов в область низких частот (1 – 10 кГц), а низкотемпературных - в область сверхнизких частот (1 – 10 Гц) с уменьшением толщины слоя до 1 – 10 нм, что открывает перспективы разработки наносхем для высокочувствительной аппаратуры акустической диагностики в металлургии и медицине. Кроме того, условия наблюдения протонной сверхпроводимости при измерении диэлектрических потерь в нанопленках слоистых минералов могут быть сформулированы на основании нелинейной квантовой теории миграционной термостимулированной поляризации в переменном поле в диапазоне температур жидкого гелия. Результаты этих исследований при определенных модельных допущениях могут быть использованы при разработке физической и математической моделей туннельной спонтанной поляризации в нанометровых слоях сегнетоэлектриков (KDP, DKDP).

Разработанные в диссертации аналитические методы исследования термостимулированных токов деполяризации могут быть применены при расчете параметров релаксаторов в широком температурном диапазоне в материалах,

используемых в оптоэлектронике и лазерной технике. Квантово – механическая теория термостимулированной деполяризации может быть, после реконструкции физической модели применена к исследованию кинетики миграционной поляризации и для расчета параметров релаксаторов в сложных по кристаллической структуре слоистых минералах переменного состава (вермикулиты, хлориты, монтмориллониты).

Достоверность полученных результатов обеспечивается строгостью математических выкладок, а также достаточно хорошей сопоставимостью теоретических и экспериментальных значений энергии активации и равновесной концентрации дефектов Бьеррума при температурах жидкого азота.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. В кристаллах с водородными связями туннелирование протонов внутри и между ионами анионной подрешетки определяет механизм установления квантовой миграционной поляризации при низких температурах.

2. Энергетический спектр релаксирующих протонов вблизи температуры жидкого азота становится квазидискретным и требует использования матрицы плотности при расчете параметров релаксаторов.

3. Диэлектрическая релаксация в слоистых силикатах и кристаллогидратах при сверхнизких температурах обусловлена туннелированием протонов в нанокластерах, играющих промежуточную роль между изолированными атомами и зернами поликристаллических структур (1 – 10 нм).

Личный вклад автора. Автор развил нелинейную квантовую теорию протонной релаксации, в продолжение построенной М.П. Тонконовым и В.Я. Медведевым кинетической теории миграционной поляризации, на основании чего строго вычислил параметры релаксаторов в материалах с водородными связями (на примере флогопита и халькантита) в диапазоне низких температур (70 – 100 К).

Апробация работы. Результаты исследований по теме диссертации докладывались на: 9 – ой международной научной конференции «Физика диэлектриков» (Диэлектрики-2000), 17-22 сент. 2000 г., С-Петербург; Международной конференции «Молодые учёные – 10-летию независимого Казахстана», Алматы

2001 г.; 3-ей Международной конференции «Электрическая изоляция – 2002, 18-21 июня 2002, Санкт-Петербург; 3; 6-ой международной конференции «Компьютерное моделирование 2005». С.-Петербург. 2005 г.; Международной научной конференции «ПЛЕНКИ 2005». Москва. 22-26 ноября 2005 г.; Международной научно - практической конференции «Наука и ее роль в современном мире». – Караганда, Болашак – Баспа. 2009; Международной научной конференции «Наука и образование – ведущий фактор стратегии «Казахстан - 2030» (Сагиновские чтения № 3). Часть 4. 23 – 24 июня 2011 г.

Публикации. За время работы над диссертацией автором опубликована 51 работа, в том числе 3 статьи в рецензируемых журналах из списка, рекомендованного ВАК (в журнале «Известия вузов. Физика»); 12 тезисов докладов на международных научно – практических конференциях в г. Москва, г. Санкт – Петербург г. Воронеж и др.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Объем работы составляет 168 страниц машинописного текста, включая 13 рисунков, 22 таблицы и библиографию из 185 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проводимых исследований, сформулирована цель и на ее основе задачи диссертационной работы, обозначена научная и практическая значимость, приведены научные положения выносимые на защиту.

В первой главе «Термостимулированные токи деполяризации в кристаллах с водородными связями» материалы с водородными связями рассмотрены с точки зрения особенности их кристаллической структуры, как слоистые кристаллы (слоистые силикаты, кристаллогидраты), классифицируемые в ограниченном диапазоне напряженностей поляризующего поля и температур поляризации, как протонные полупроводники и диэлектрики. Также в первой главе выполнен анализ экспериментальных спектров токов термостимулированной деполяризации (ТСТД) в кристаллах химически чистого халькан-

тата $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и природного флогопита $KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$, при различных температурах прокалики образцов и концентрациях легирующих примесей, откуда выявлена физическая природа диэлектрической релаксации в окрестности каждого монорелаксационного максимума токов термодеполяризации. Отмечено, что первые шесть максимумов плотности ТСТД халькантита и флогопита обусловлены дипольной поляризацией, а седьмой максимум связан с нелинейной релаксацией объемного заряда.

При этом, по предположению М.П. Тонконогова, низкотемпературный пик термостимулированного тока деполяризации связан не с химическими силами, а с туннелированием протонов внутри и между ионами анионной подрешетки перпендикулярно плоскостям спайности в слоистых кристаллах (кристаллогидраты, слоистые силикаты)

Из сопоставления результатов предложенной М.П. Тонконоговым, В.Я. Медведевым и К.К. Фазыловым линейной кинетической теории термостимулированной деполяризации и эксперимента, выполненного В.М. Тимохиным и М.П. Тонконоговым, обоснована необходимость прямых квантово – механических расчетов плотности ТСТД в материалах с водородными связями при низких и сверхнизких температурах методом матрицы плотности в нелинейном приближении по поляризующему полю.

Во второй главе «Квазиклассический расчет термостимулированных токов деполяризации с учетом квантовых эффектов в нелинейном приближении по поляризующему полю» миграция дефектов Бьеррума моделировалась движением невзаимодействующих протонов в многоямном потенциальном рельефе параболической формы

$$U(x) = U_0 \left(1 - \frac{4x^2}{\delta_0^2} \right). \quad (1)$$

В (1) δ_0 – ширина потенциального барьера (расстояние между нулями функции (1)), U_0 – энергия активации.

Поскольку движение протона квазиклассично [1], прозрачность потенциального барьера вычислялась при помощи ВКБ - метода, для энергий $E < U_0$,

$$D_{\text{пр}}(E) = \exp\left(-\frac{\pi\delta_0 \sqrt{m}(U_0 - E)}{\hbar\sqrt{2}U_0}\right). \quad (2)$$

В (2) m , E – масса и энергия релаксатора.

Выражение (2) усреднялось при помощи статистики Больцмана

$$\langle D_{\text{пр}} \rangle = X \left(\frac{\exp(-\Lambda) - \exp(-X)}{X - \Lambda} \right). \quad (3)$$

Здесь

$$X = \frac{U_0}{k_B T}, \quad \Lambda = \frac{\pi\delta_0 \sqrt{mU_0}}{\hbar\sqrt{2}}. \quad (4)$$

Из условия $X = \Lambda$ вычислялась критическая температура

$$T_{\text{кр}} = \frac{2}{\pi k_B} \sqrt{\frac{\hbar^2 U_0}{2m\delta_0^2}}. \quad (5)$$

При температурах $T > T_{\text{кр}}$ доминирующий вклад в диэлектрическую релаксацию вносят термически активируемые переходы протонов, а ниже температуры $T_{\text{кр}}$ туннелирование протонов в анионной подрешетке.

Скорость вероятности «переброса» протона через потенциальный барьер определялась с учетом, как термической активации, так и туннелирования

$$A = \frac{v}{2} \left(\exp(-X) + X \left(\frac{\exp(-\Lambda) - \exp(-X)}{X - \Lambda} \right) \right). \quad (6)$$

В области низких температур, в силу условия $X \gg \Lambda$, из (6) имеем

$$A \approx \frac{v}{2} \left(1 + \frac{\Lambda}{X} \right) \exp(-X). \quad (7)$$

Вблизи температуры абсолютного нуля $X \rightarrow \infty$ механизм диэлектрической релаксации определяется только параметрами потенциального барьера

$$A \approx \frac{v}{2} \exp\left(-\frac{\pi\delta_0 \sqrt{m}}{\hbar\sqrt{2}} \sqrt{U_0}\right), \quad (8)$$

что является доказательством **первого защищаемого научного положения**.

Исследование кинетики термостимулированной деполяризации выполнено на основании уравнения Больцмана, которое после линеаризации по внутреннему полю принимает вид уравнения Фоккера - Планка

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \rho}{\partial \xi^2} - \theta \rho - \gamma \frac{\partial}{\partial \xi} (\rho z), \quad (9)$$

решаемого совместно с уравнением Пуассона

$$\frac{\partial z}{\partial \xi} = \frac{\zeta q}{\varepsilon_0 \varepsilon E_0} \rho(\xi, \tau). \quad (10)$$

В (9) и (10): ρ – избыточная по сравнению с равновесной концентрация релаксаторов; z – безразмерная напряжённость электрического поля электретного заряда, ξ, τ – безразмерные пространственная переменная и время, ζ – постоянная одномерной кристаллической решётки.

Система уравнений (9), (10) решалась для процесса поляризации кристалла в однородном стационарном электрическом поле напряженности E_0 при фиксированной температуре поляризации T_{II} ; электроды блокирующие

$$\left. \frac{\partial \rho}{\partial \xi} \right|_{\xi=0, d/a} = \gamma (\rho z + N_0 z) \Big|_{\xi=0, d/a}. \quad (11)$$

В (11) d – толщина кристалла. Начальная поляризация отсутствует

$$\rho(\xi, 0) = 0. \quad (12)$$

Затем совместно с (10) решалось кинетическое уравнение протонной релаксации при термостимулированной деполяризации

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \rho}{\partial \xi^2} - \Theta \rho - \Gamma \frac{\partial}{\partial \xi} (\rho z), \quad (13)$$

начального распределения гетеро- и гомозаряда

$$\rho(\xi, 0) = S \rho_{\text{ГЕТ}}(\xi, 0) + \rho_{\text{ГОМ}}(\xi, 0), \quad (14)$$

где начальное распределение гетерозаряда

$$\rho_{\text{ГЕТ}}(\xi, 0) = \gamma \rho_1(\xi, \infty) + \gamma^2 \rho_2(\xi, \infty), \quad (15)$$

избыточная концентрация гомозаряда

$$\rho_{\text{ГОМ}}(\xi, 0) = N_{\text{ГОМ}} \left\{ \exp\left(-\frac{\zeta \xi}{\chi d}\right) - \exp\left(-\frac{1}{\chi} \left(1 - \frac{\zeta \xi}{\chi d}\right)\right) \right\}. \quad (16)$$

Решение кинетического уравнения (13) получено в квадратичном, а уравнения Пуассона (10) – в линейном приближении по поляризирующему полю

$$\rho = \rho_0 + \Gamma \rho_1 + \Gamma^2 \rho_2, \quad z = z_0 + \Gamma z_1, \quad (17)$$

Усреднение поляризованности по толщине кристалла

$$P(t) = \frac{q}{d} \int_0^d x \rho(x, t) dx, \quad (18)$$

и дифференцирование (18) по времени

$$J(T) = -A_0 \frac{\partial P}{\partial \tau}, \quad (19)$$

с учетом (17) привело к разложению плотности тока термостимулированной деполяризации в ряд по степеням поля с точностью до квадратичного члена

$$J(\tau) = J_0 + J_1 E_0 + J_2 E_0^2, \quad (20)$$

В (20) нулевая составляющая описывает релаксацию гомозаряда, а линейная и квадратичная компоненты обусловлены релаксацией гетерозаряда.

В третьей главе «Квантово – механическое исследование кинетики термостимулированной деполяризации в кристаллах с водородными связями с помощью матрицы плотности при низких температурах» при помощи аппарата матрицы плотности получены формулы, описывающие термостимулированные токи деполяризации с учетом квантового распределения протонов по уровням энергии квазидискретного спектра в поле многоямного кристаллического потенциального рельефа. При построении физической модели низкотемпературной протонной релаксации (70 – 100 К) рассматривалась туннельная диффузия идеального протонного газа в периодическом потенциальном поле с потенциальными барьерами прямоугольной формы, а также не учитывалось взаимодействие протонов с фононной подсистемой. При этом, миграция протонов в поле электростатического заряда рассматривалась на некотором ионном фоне. Уравнение Шредингера для протона, двигающегося в модельном потенциальном поле, решалось ВКБ-методом, с помощью граничных условий для модели блокирующих электродов

$$\psi(0) = \psi(d) = 0, \quad (21)$$

где d – толщина кристалла, определяет протяжённость области релаксационного движения протонов.

Волновые функции протона: в области j -ой потенциальной ямы –

$$\begin{aligned} \tilde{\Psi}_j(x) = \frac{\check{C}_1}{\sqrt{p_0}} \left\{ \left(\Phi_{1j} \cos \left(\frac{\sqrt{2mE}(x-a_j)}{\hbar} \right) + \Phi_{4j} \sin \left(\frac{\sqrt{2mE}(x-a_j)}{\hbar} \right) \right) + \right. \\ \left. + i \left(\Phi_{3j} \sin \left(\frac{\sqrt{2mE}(x-a_j)}{\hbar} \right) + \Phi_{2j} \cos \left(\frac{\sqrt{2mE}(x-a_j)}{\hbar} \right) \right) \right\}, \end{aligned} \quad (22)$$

а в области j -го потенциального барьера –

$$\begin{aligned} \hat{\Psi}_j(x) = -\frac{i\check{C}_1}{\sqrt{|p_0|}} \left\{ B_{1j} \exp \left(-\frac{\sqrt{2m(U_0-E)}(x-b_j)}{\hbar} \right) + \right. \\ \left. + B_{2j} \exp \left(\frac{\sqrt{2m(U_0-E)}(x-b_j)}{\hbar} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (23)$$

На основании (21), с помощью (22), (23), построено трансцендентное спектральное уравнение [3]

$$\operatorname{tg}(2\varphi) = \frac{(\cos \varphi + \sin \varphi) z_1 y_{N_{я}-1}}{z_4 e^\eta \cos(2\varphi) - (z_2 \cos \varphi + z_1 \sin \varphi) y_{N_{я}-1} + e^{-\eta} z_3}. \quad (24)$$

Результаты численного расчета по формуле (24) приведены в таблицах 1, 2.

Таблица 1. Энергетический спектр релаксирующих протонов в халькантите при блокирующих электродах

$T_{\max},$ К	Тип релаксатора	Количество релаксирующих протонов N_{Π}	Максимальное число уровней энергии в потенциальной яме N_{\max}
94	HSO_4^-	$7,07 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^3$
138	H_3O^+	$4 \cdot 10^7$	$3,5 \cdot 10^4$
170	H_2O -струк.	$28,3 \cdot 10^9$	$2,5 \cdot 10^5$
206	H_2O -адсорб.	$28,3 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^5$
230	OH^-	$24,7 \cdot 10^9$	$7,5 \cdot 10^5$
246	L-дефекты	$32,325 \cdot 10^9$	$0,9 \cdot 10^6$

Таблица 2. Энергетический спектр релаксирующих протонов во флогопите при блокирующих электродах

T_{\max} , К	Тип релаксатора	Количество релаксирующих протонов N_{Π}	Максимальное число уровней энергии в потенциальной яме N_{\max}
100	HSiO_4^{3-}	$9,89 \cdot 10^7$	$3,5 \cdot 10^3$
130	H_3O^+	$9,2 \cdot 10^7$	$5,3 \cdot 10^4$
178	H_2O -струк.	$14,13 \cdot 10^9$	$1,5 \cdot 10^5$
206	H_2O -адсорб.	$21,2 \cdot 10^8$	$4,3 \cdot 10^5$
235	OH^-	$8,478 \cdot 10^9$	$5,5 \cdot 10^5$
257	L-дефекты	$14,13 \cdot 10^9$	$1,3 \cdot 10^6$

Численное исследование выражения (24) показало, что вблизи низкотемпературного максимума плотности ТСТД, в кристаллах халькантита ($T=94$ К) и флогопита ($T=100$ К), количество уровней энергии, на 3 - 4 порядка, а полное количество релаксирующих протонов на 2 – 3 порядка ниже, чем при высоких температурах (соответственно 246 К – халькантит и 257 К - флогопит), т.е. плотность распределения уровней энергии в КВС в области низких температур (70 – 100 К) на 1 – 2 порядка меньше, чем при высоких температурах (100 – 450 К) и спектр энергий протонов КВС вблизи температуры жидкого азота можно считать квазидискретным, а в высокотемпературной области – квазинепрерывным.

Значительная масса протона, по сравнению с массой электрона, и малая равновесная концентрация протонов позволяют полагать температуру вырождения протонного ансамбля близкой к абсолютному нулю

$$T_F = \frac{h^2}{2m_p} \left(\frac{3N_0}{8\pi} \right)^{2/3} \approx 10^{-6} - 10^{-5} \text{ К.} \quad (25)$$

Поскольку энергия Ферми также стремится к нулю

$$\varepsilon_F = k_B T_F \approx 10^{-10} - 10^{-9} \text{ эВ}, \quad (26)$$

равновесный статистический оператор для невзаимодействующих протонов строился с помощью квантовой статистики Гиббса

$$\hat{\rho}_{\text{пр}}^{(0)} = N_{\Pi} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \right\}^{-1} \times \exp\left(-\frac{\hat{H}_{\text{пр}}^{(0)}}{k_B T}\right). \quad (27)$$

Согласно экспериментально установленным для протонной релаксации в КВС допущениям [1], из-за малых значений времен релаксации протонной подсистемы в сравнении с временами релаксации ионов кристаллической решетки движение протонов можно рассматривать на некотором ионном фоне, что позволяет в первом приближении пренебречь протон – фононным взаимодействием $\hat{H}_{\text{пр,ф}} \rightarrow 0$, а гамильтониан фононной подсистемы полагать числовым оператором $\hat{H}_{\phi} \rightarrow \text{const}$. Из-за малой равновесной концентрации релаксаторов ограничимся моделью идеального протонного газа.

Решение нестационарного уравнения Лиувилля

$$\frac{\partial \hat{\rho}_{\text{пр}}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\hat{\rho}_{\text{пр}}, \hat{H}_{\text{пр}}] = 0. \quad (28)$$

строилось методом последовательных приближений, с точностью до члена первого порядка малости

$$\hat{\rho}_{\text{пр}} = \hat{\rho}_{\text{пр}}^{(0)} + \hat{\rho}_{\text{пр}}^{(1)}. \quad (29)$$

Возмущающая поправка к равновесному статистическому (27) вычислялась по теореме Клингера

$$\hat{\rho}_{\text{пр}}^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \int_0^{\beta_T} \hat{\rho}_{\text{пр}}^{(0)} \left[\hat{H}_{\text{пр}}^{(0)}; \sum_{k=1}^{N_{\Pi}} \hat{W}_{\text{эл,к}}(-t - i\hbar \wp) \right] d\wp dt. \quad (30)$$

Матрица плотности для протонной подсистемы при термостимулированной деполяризации приняла вид

$$\rho_{\text{пр,dpol}}(E_n, t) = \rho_{\text{пр,dpol}}^{(0)}(E_n) + \rho_{\text{пр,dpol}}^{(1)}(E_n, t) + \rho_{\text{пр,dpol}}^{(2)}(E_n, t). \quad (31)$$

Полное квантово – механическое усреднение оператора плотности ТСТД по координате и энергиям при помощи аппарата матрицы плотности позволило

рассчитать измеряемую величину плотности термостимулированного тока деполяризации

$$\langle \bar{J} \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \rho_{\text{пр, дпол}}(E_n, t) \times \int_0^d \psi_n^* \hat{J}(x, t) \psi_n dx. \quad (32)$$

С помощью (31), (32) были получены формулы, описывающие термостимулированные токи деполяризации в квадратичном приближении по полю.

$$\langle \bar{J} \rangle = \langle \bar{J}_0(t) \rangle + E_0 \langle \bar{J}_1(t) \rangle + E_0^2 \langle \bar{J}_2(t) \rangle. \quad (33)$$

При расчете параметров релаксаторов в кристалле флогопита использован экспериментальный спектр термостимулированного тока деполяризации образца флогопита толщиной $d=30$ мкм, предварительно прокаленного при температуре 873 К и заполяризованного в электрическом поле напряженностью $E_n=10^6$ В/м при температуре поляризации $T_n=373$ К (кривая №1 на рис. 1) [2].

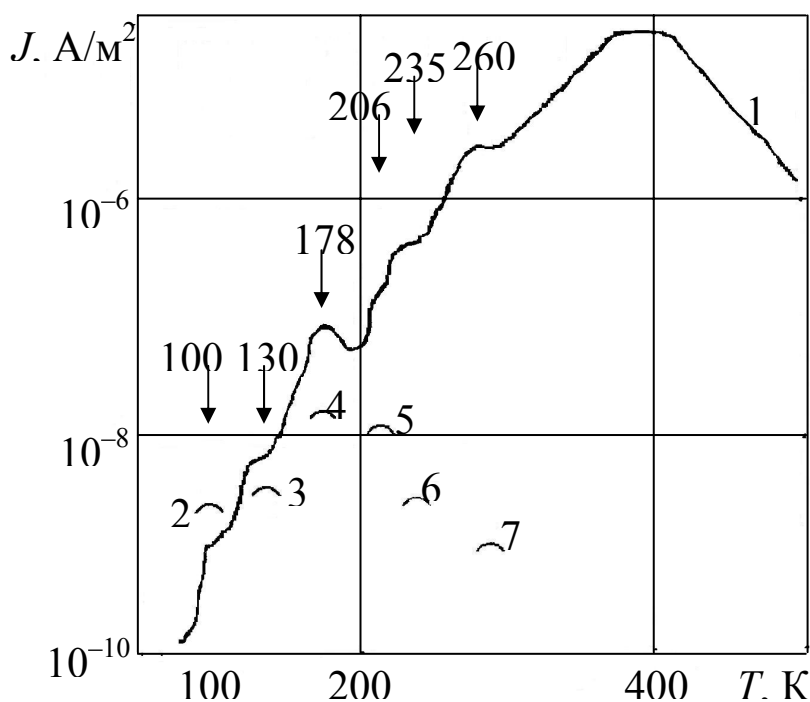


Рис 1. Экспериментальная (1) и теоретические (2-7) зависимости термостимулированного тока деполяризации во флогопите

Скорость линейного нагрева в эксперименте составляла $c = 0,1$ К/мин, постоянная решетки в математической модели была принята $a = 0,85$ Å.

На рис. 1: 2-7 – теоретические монорелаксационные максимумы, полученные при помощи квантовой теории методом матрицы плотности в квадратичном приближении по внешнему полю [3].

Для вычисления параметров релаксаторов в кристалле халькантита были использованы результаты прецизионных измерений образцов, заполяризованных в электрическом поле напряженностью $E_{\text{п}} = 2 \cdot 10^5$ В/м при температуре поляризации $T_{\text{п}} = 300$ К (кривая №1 на рис. 2). Скорость линейного нагрева в эксперименте составляла $c = 5,5$ К/мин [2].

На рис. 2 монорелаксационные экспериментальные максимумы соответствуют температурам [2]: 94К, 138К, 170К, 206К, 230К, 246К. Теоретические максимумы получены при помощи квантовой теории методом плотности в квадратичном приближении по внешнему полю [3].

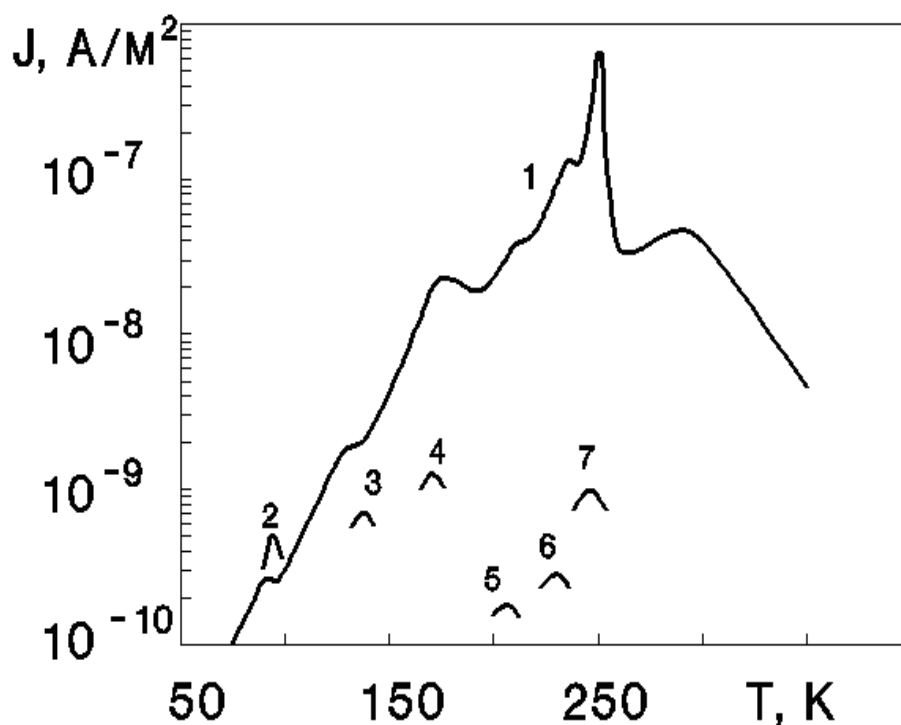


Рис. 2. Экспериментальная (1) и теоретические (2-7) зависимости термостимулированного тока деполяризации в монокристалле, который был выращен из химически чистых материалов

Существенное занижение теоретических амплитуд плотности ТСТД в области высокотемпературных максимумов связано с выбором блокирующих электродов в математической модели. В эксперименте использовались электроды смешанного типа, что обеспечивало хорошую ионную проводимость и при высоких температурах ток проводимости по величине перекрыл ток термостимулированной деполяризации.

Сопоставление теоретического и экспериментального максимумов плотности ТСТД достигалось путём минимизации функции сравнения

$$\Phi(\mathbf{r}) = [\Xi(\mathbf{r}) - \xi]^2,$$

где \mathbf{r} – радиус-вектор, построенный в пространстве характеристик релаксаторов (энергия активации, равновесная концентрация протонов, ширина потенциального барьера, собственная частота колебаний протона в потенциальной яме); $\Xi(\mathbf{r})$ - абсцисса, соответствующая положению теоретического максимума на графике; ξ - абсцисса, соответствующая положению экспериментального максимума на графике.

В таблицах 3 и 4 указаны температуры T_{\max} , при которых в эксперименте появляются максимумы термостимулированного тока деполяризации, приведены измеренная энергия активации $U_{0э}$, вычисленная с помощью аппарата матрицы плотности $U_{0МП}$, и рассчитанная из квазиклассической теории $U_{0КВ}$, а также измеренная равновесная концентрация и результаты расчёта равновесной концентрации $N_{0МП}$, $N_{0КВ}$ релаксаторов. Сопоставление параметров $U_{0э}$, $U_{0КВ}$ и $U_{0МП}$ для халькантита и флогопита показывает, что предложенный в данной главе прямой квантово – механический расчет миграционной поляризации в кристаллах с водородными связями, в сравнении результатами нелинейной кинетической теории, существенно приблизил теоретические значения энергии активации к экспериментальным в области низкотемпературных максимумов (94 К - халькантит, 100 К - флогопит), что более строго доказывает нелинейный характер туннельной миграционной поляризации при температурах жидкого азота и является обоснованием **второго защищаемого научного положения**.

Таблица 3. Параметры релаксаторов в халькантите, рассчитанные с помощью квази-классической теории и с помощью матрицы плотности

№ п/п	T _{max} , К	Энергия активации, эВ			Концентрация, м ⁻³		Частота колебаний с ⁻¹
		U _{0э}	U _{0мп}	U _{0кв}	N _{0мп}	N _{0кв}	
2	138	0,11±0,01	0,12	0,12	1,5·10 ¹⁷	2,00·10 ¹⁸	10 ¹²
3	170	0,23±0,02	0,24	0,25	3,00·10 ¹⁸	7,00·10 ¹⁸	10 ¹³
4	206	0,35±0,03	0,33	0,32	5,00·10 ¹⁸	1,00·10 ¹⁹	10 ¹³
5	230	0,5±0,05	0,5	0,46	1,00·10 ¹⁹	4,00·10 ¹⁹	10 ¹³
6	246	0,7±0,08	0,62	0,62	1,00·10 ²⁰	2,00·10 ²⁰	10 ¹⁴

Таблица 4. Параметры релаксаторов во флогопите, рассчитанные с помощью квази-классической теории и с помощью матрицы плотности

№ п/п	T _{max} , К	Энергия активации, эВ			Концентрация, м ⁻³		Частота колебаний с ⁻¹
		U _{0э}	U _{0мп}	U _{0кв}	N _{0мп}	N _{0кв}	
2	130	0,17±0,01	0,12	0,16	1,00·10 ¹⁷	2,00·10 ¹⁷	10 ¹²
3	178	0,25±0,02	0,25	0,25	1,00·10 ¹⁸	1,5·10 ¹⁸	10 ¹³
4	206	0,31±0,03	0,31	0,32	2,00·10 ¹⁸	2,5·10 ¹⁸	10 ¹³
5	235	0,4±0,05	0,36	0,37	3,00·10 ¹⁸	4,00·10 ¹⁸	10 ¹³
6	260	0,49±0,08	0,45	0,48	1,00·10 ¹⁹	2,00·10 ¹⁹	10 ¹⁴

В четвертой главе «Численное исследование размерных эффектов при протонной релаксации в кристаллах с водородными связями» выполнен численный расчет теоретических спектров токов термостимулированной деполаризации в нанометровых кристаллических слоях халькантита и флогопита при варьировании толщины слоя от 30 мкм до 3 нм.

Расчет энергетического спектра протонов при различных толщинах кристалла указывает на определяющую роль нанокластеров при протонной релаксации в слоистых минералах в области сверхнизких температур (таблицы 5,6).

Таблица 5. Расчёт уровней энергии дефектов Бьеррума в потенциальных ямах кристалла халькантита при температурах экспериментальных максимумов при различных толщинах кристаллических слоёв

Толщина слоя, нм	Максимальное количество уровней энергии в потенциальных ямах N_{max}					
	30000	$2 \cdot 10^3$ (94)	$3,5 \cdot 10^4$ (138)	$2,5 \cdot 10^5$ (170)	$5 \cdot 10^5$ (206)	$7,5 \cdot 10^5$ (230)
3000	10^3 (90)	$5 \cdot 10^3$ (130)	10^5 (167)	$4,9 \cdot 10^5$ (205)	$7,5 \cdot 10^5$ (230)	$0,9 \cdot 10^6$ (246)
300	$3 \cdot 10^2$ (60)	10^3 (115)	$0,5 \cdot 10^5$ (165)	$4,5 \cdot 10^5$ (204,5)	$7,5 \cdot 10^5$ (230)	$0,9 \cdot 10^6$ (246)
30	100 (50)	900 (95)	10^4 (165)	$4,4 \cdot 10^5$ (202)	$7,49 \cdot 10^5$ (229)	$0,9 \cdot 10^6$ (246)
3	30 (25)	700 (85)	$0,9 \cdot 10^4$ (159)	$4,3 \cdot 10^5$ (200)	$7,48 \cdot 10^5$ (228)	$0,89 \cdot 10^6$ (245)

Таблица 6. Расчёт уровней энергии дефектов Бьеррума в потенциальных ямах кристалла флогопита при температурах экспериментальных максимумов при различных толщинах кристаллических слоёв

Толщина слоя, нм	Максимальное количество уровней энергии в потенциальных ямах N_{max}					
	30000	$3,5 \cdot 10^3$ (100)	$5,3 \cdot 10^4$ (130)	$1,5 \cdot 10^5$ (178)	$4,3 \cdot 10^5$ (206)	$5,5 \cdot 10^5$ (235)
3000	$1,7 \cdot 10^3$ (88)	$7,3 \cdot 10^3$ (122)	$0,5 \cdot 10^5$ (174)	$4,2 \cdot 10^5$ (206)	$5,5 \cdot 10^5$ (235)	$1,3 \cdot 10^6$ (257)
300	$0,55 \cdot 10^3$ (57)	$2,45 \cdot 10^3$ (108)	$1,5 \cdot 10^4$ (172)	$4,25 \cdot 10^5$ (206)	$5,5 \cdot 10^5$ (235)	$1,3 \cdot 10^6$ (257)
30	185 (48)	1990 (89)	10^4 (169)	$4 \cdot 10^5$ (204)	$5,5 \cdot 10^5$ (233)	$1,3 \cdot 10^6$ (257)
3	63 (29)	1500 (80)	$0,9 \cdot 10^3$ (168)	$3,8 \cdot 10^5$ (200)	$5,4 \cdot 10^5$ (232)	$1,29 \cdot 10^6$ (256,9)

Таблица 7. Термостимулированные токи деполяризации в халькантите рассчитанные методом матрицы плотности при различных толщинах кристаллических слоев

Толщина слоя, нм	Амплитуды и температурные положения теоретических максимумов термостимулированного тока					
30000	$8 \cdot 10^{-10}$ (94)	$9 \cdot 10^{-10}$ (138)	$2 \cdot 10^{-9}$ (170)	$2 \cdot 10^{-10}$ (206)	$3 \cdot 10^{-10}$ (230)	10^{-9} (246)
3000	$9 \cdot 10^{-9}$ (90)	$9 \cdot 10^{-9}$ (130)	$2,5 \cdot 10^{-9}$ (167)	$2 \cdot 10^{-10}$ (205)	$3 \cdot 10^{-10}$ (230)	10^{-9} (246)
300	$5 \cdot 10^{-8}$ (60)	$8,5 \cdot 10^{-8}$ (115)	$7,5 \cdot 10^{-8}$ (165)	$3 \cdot 10^{-10}$ (204,5)	$3 \cdot 10^{-10}$ (230)	10^{-9} (246)
30	$9 \cdot 10^{-7}$ (50)	10^{-6} (95)	10^{-7} (165)	$3,5 \cdot 10^{-10}$ (202)	$4,5 \cdot 10^{-10}$ (229)	10^{-9} (246)
3	10^{-5} (25)	$3 \cdot 10^{-6}$ (85)	$9 \cdot 10^{-5}$ (159)	$5,2 \cdot 10^{-10}$ (200)	$5 \cdot 10^{-10}$ (228)	$1,35 \cdot 10^{-9}$ (245)

Таблица 8. Термостимулированные токи деполяризации во флогопите рассчитанные методом матрицы плотности при различных толщинах кристаллических слоев

Толщина слоя, нм	Амплитуды и температурные положения теоретических максимумов термостимулированного тока					
30000	$7 \cdot 10^{-9}$ (100)	$8 \cdot 10^{-9}$ (130)	$3 \cdot 10^{-8}$ (178)	$2 \cdot 10^{-8}$ (206)	$8,5 \cdot 10^{-9}$ (235)	10^{-9} (257)
3000	$8 \cdot 10^{-8}$ (88)	$9 \cdot 10^{-8}$ (122)	$3,8 \cdot 10^{-8}$ (174)	$2 \cdot 10^{-8}$ (206)	$8,5 \cdot 10^{-9}$ (235)	10^{-9} (257)
300	$3 \cdot 10^{-7}$ (57)	$3,5 \cdot 10^{-7}$ (108)	$8,5 \cdot 10^{-7}$ (172)	$2 \cdot 10^{-8}$ (206)	$9 \cdot 10^{-9}$ (235)	10^{-9} (257)
30	$5 \cdot 10^{-6}$ (48)	$8,3 \cdot 10^{-6}$ (89)	10^{-6} (169)	$7 \cdot 10^{-8}$ (204)	$9,5 \cdot 10^{-9}$ (233)	10^{-9} (257)
3	$3,5 \cdot 10^{-5}$ (29)	$7,5 \cdot 10^{-5}$ (80)	$9,4 \cdot 10^{-5}$ (168)	$9,2 \cdot 10^{-8}$ (200)	$1,2 \cdot 10^{-8}$ (232)	$1,3 \cdot 10^{-9}$ (256,9)

Согласно результатам численного расчета, в халькантите уменьшение толщины кристаллического слоя от 30 мкм до 3 нм приводит к смещению низкотемпературного максимума от 94 к 25 К, а амплитуда плотности ТСТД при

этом увеличивается от $8 \cdot 10^{-10} \frac{\text{А}}{\text{М}^2}$ до $10^{-5} \frac{\text{А}}{\text{М}^2}$ (таблица 7), а во флогопите амплитуда теоретического максимума растет от $7 \cdot 10^{-9} \frac{\text{А}}{\text{М}^2}$ при толщине кристалла 30 мкм до $3,5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{А}}{\text{М}^2}$ при 3 нм (таблица 8), что указывает на существенное влияние структуры энергетического спектра протонов на кинетику низкотемпературной протонной проводимости в нанометровых слоях КВС (протонная сверхпроводимость), что является доказательством **третьего защищаемого научного положения**.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы, которые состоят в следующем:

1. Получено аналитическое выражение для плотности термостимулированного тока деполяризации в квадратичном приближении по поляризирующему полю.

2. Расчет токов термдеполяризации с учетом обусловленных туннелированием нелинейных эффектов, позволил разделить релаксацию гомо - и гетеро заряда в КВС при блокирующих электродах.

3. Получено аналитическое решение уравнения Шредингера для идеального протонного газа в потенциальном рельефе прямоугольной формы, возмущенном полем разрушающегося электростатического заряда.

4. Выполнен расчет зонной структуры энергетического спектра протонов,двигающихся в поле многоямного прямоугольного потенциального КВС при омических электродах. Вычислена ширина запретной зоны для протонов, релаксирующих в основном состоянии в поле кристаллической решетки КВС.

5. Построена неравновесная матрица плотности, позволяющая выполнить описание квантово-механического ансамбля дефектов Бьеррума при диэлектрической релаксации в кристаллах с водородными связями.

6. Прямой квантово – механический расчет токов термостимулированной деполяризации позволил более строго вычислить параметры низкотемператур-

ных релаксаторов (70 – 100 К) в КВС на примере слюды флогопита и кристаллогидрата халькантита.

7. Установлено, что в нанометровых слоях кристаллов с водородными связями при сверхнизких температурах туннельная миграционная поляризация обусловлена аномальными изменениями энергетического спектра протонов.

8. В слоистых кристаллах (халькантит, флогопит) близи температуры жидкого гелия возникает эффект протонной сверхпроводимости - резкого возрастания амплитуды плотности ТСТД с уменьшением толщины слоя до нанометровых размеров (1 – 10 нм).

9. Дальнейшее развитие предлагаемой теории позволит распространить её на широкий класс слоистых кристаллов (слоистые силикаты, кристаллогидраты) и сегнетоэлектрические кристаллы (KDP, DKDP), где упорядочение протонов на водородных связях является основным механизмом, приводящим к спонтанной поляризации.

Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в следующих научных трудах:

1. Тонконогов М.П., Исмаилов Ж.Т., Фазылов К.К., **Калытка В.А.** Термостимулированный ток деполяризации в диэлектриках с водородными связями при низких температурах // Вестник КарГУ. – 1998 . –№ 11 (3). – С. 40-44.

2. **Калытка В.А.** Применение теории вычетов к расчёту термостимулированных токов в кристаллах с водородными связями при низких температурах. Взаимодействие излучения с веществом // Сб. науч. трудов. – Караганда, 1998. – С. 35-38.

3. Тонконогов М.П., Исмаилов Ж.Т., Фазылов К.К., **Калытка В.А.** Квантовая теория термостимулированных токов в кристаллах с водородными связями // Тез. докл. 9-я Междунар. конф. «Физика диэлектриков» (Диэлектрики-2000), 17-22 сент. – С-Петербург, Россия, 2000 г. – Т. 1. – С. 117-118.

4. **Калытка В.А.**, Баймуханов З.К., Фазылов К.К. Расчёт термостимулированных токов деполяризации с использованием формулы Бучи-Рива при низких

температурах // Труды Международной конференции «Молодые учёные – 10-летию независимого Казахстана». – Алматы, 2001. – Часть 1. – С. 373-376.

5. Тонконогов М.П., Исмаилов Ж.Т., Фазылов К.К., **Калытка В.А.** Аналитическое исследование параметров релаксаторов в материалах с водородными связями в квадратичном приближении // Труды Третьей Международной конференции «Электрическая изоляция – 2002», 18-21 июня. – Санкт-Петербург, 2002 г. – С.165-166.

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. **Калытка В.А.** Нелинейный расчет токов термодеполяризации во флогопите. Проблемы современного естествознания // Сб. науч. трудов. – Караганда, 2003. – С. 38 -42.

8. Тонконогов М.П., Кукетаев Т.А., Фазылов К.К., **Калытка В.А.** Квантовые эффекты при термодеполяризации в сложных кристаллах с водородными связями // Изв. Вузов. Физика. – 2004. – №6. – С. 8-15.

9. Тонконогов М.П., Фазылов К.К., **Калытка В.А.** Механизм туннелирования протонов в кристаллах с водородными связями // Физика диэлектриков (Диэлектрики-2004): Материалы X Международной конференции. – СПб, 2004. – С.49 - 51.

10. **Калытка В.А.**, Леонов В.В. Нелинейный расчет токов термостимулированной деполяризации в кристаллах с водородными связями методом конечных разностей // Сб. научн. трудов КУБУП. – Караганда, 2005 г. – № 5. – С. 35- 44.

11. **Калытка В.А.** Расчет параметров релаксаторов в кристаллах с водородными связями методом матрицы плотности // Сборник научных трудов КУБУП. – Караганда, 2005 г. – № 6. – С. 33- 40.

12. Тонконогов М.П., Кукетаев Т.А., Фазылов К.К., **Калытка В.А.** Размерные эффекты в слоях нанометровой крупности при установлении поляризации в кристаллах с водородными связями // Изв. Вузов. Физика. – 2005. – №11. – С. 34-39.

13. Тонконогов М.П., Исмаилов Ж.Т., Фазылов К.К., **Калытка В.А.**, Баймуханов З. К. Размерные эффекты в нанометровых слоях диэлектриков // Материалы Международной научной конференции «Тонкие пленки и наноструктуры», 22-26 ноября. – Москва. – М.: МИРЭА. – 2005. – Часть 2. – С.105-108.

14. Тонконогов М.П., Фазылов К.К., **Калытка В.А.** Размерные эффекты при протонной релаксации. Компьютерное моделирование – 2005. // Труды VI Международной научно-технической конференции. 28 июня-2 июля 2005 г. Россия, С.-Петербург. – Изд-во Политехнического ун-та. – 2005. –С. 143-145.

15. Тонконогов М.П., Фазылов К.К., **Калытка В.А.** Прогнозирование применения в элементах памяти нанометровых пленок льда // Современные проблемы информатизации в моделировании и программировании: Сб. трудов (по итогам 21 – ой международной открытой научной конференции). – Вып. 11. – Воронеж: Изд-во «Научная книга», 2006. – С. 208 – 209.

16. Тонконогов М.П., Фазылов К.К., **Калытка В.А.** Прогнозирование электрофизических свойств материалов с водородными связями // Материалы Международной научно - практической конференции «Наука и ее роль в современном мире». – Караганда, Болашак – Баспа. 2009. – С. 254 – 256.

17. **Калытка В.А.** Исследование энергетического спектра протонов в нанометровых слоях кристаллогидратов методом матрицы плотности при блокирующих электродах // Труды Международной научной конференции «Наука и образование – ведущий фактор стратегии «Казахстан - 2030» (Сагиновские чтения № 3). Часть 4. 23 – 24 июня 2011 г. - С. 259 – 262.

18. **Калытка В.А.** Исследование зонной структуры энергетического спектра релаксирующих протонов в сложных кристаллах с водородными связями при омических электродах // Труды Международной научной конференции «Наука и образование – ведущий фактор стратегии «Казахстан - 2030» (Сагиновские чтения № 3). Часть 4. 23 – 24 июня 2011 г. - С. 263 – 266.

19. **Калытка В.А.** Квазиклассический расчет токов термостимулированной деполяризации с учетом квантовых эффектов для модели параболического потенциального барьера // Труды Международной научной конференции «Наука

и образование – ведущий фактор стратегии «Казахстан - 2030» (Сагиновские чтения № 3). Часть 4. 23 – 24 июня 2011 г. - С. 267 – 270.

20. **Калытка В.А.** Исследование размерных эффектов в нанометровых слоях кристаллогидратов и слоистых кристаллов методом матрицы плотности при сверхнизких температурах // Труды Международной научной конференции «Наука и образование – ведущий фактор стратегии «Казахстан - 2030» (Сагиновские чтения № 3). Часть 4. 23 – 24 июня 2011 г. - С. 271 – 274.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

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

2. Тонконогов М.П., В.М. Тимохин. Протонная релаксация в кристаллах с водородными связями. // Электронные и ионные процессы в диэлектриках. Сборник научных трудов. – Караганда, 1995.- С.3-25

3. 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.