

В.А.Калытка

Международная бизнес-академия, Караганда (E-mail: kalytka@mail.ru)

Размерные эффекты при протонной релаксации в области сверхнизких температур

С помощью квантово-механического выражения для плотности тока термостимулированной деполяризации (ТСТД) исследованы размерные эффекты при протонной релаксации в нанометровых слоях кристаллогидратов (халькантит) и слоистых силикатов. Установлено, что сокращение кристаллического слоя от 30 мкм до 3 нм приводит к смещению теоретического максимума плотности ТСТД низкотемпературных релаксаторов (протонов) в сторону гелиевых температур с возрастанием амплитуды максимума на 3–4 порядка.

Ключевые слова: размерные эффекты, протонная релаксация, термостимулированный ток деполяризации (ТСТД), кристаллогидраты, слоистые силикаты, флогопит, халькантит, релаксатор, гелиевые температуры, возрастание амплитуды максимума ТСТД.

Введение

Исследования последнего десятилетия прошлого века значительно расширили представления об эффектах, связанных с размером кристаллитов в твердых телах. Особое внимание привлекают нанокластеры, свойства которых являются промежуточными между свойствами изолированных атомов и поликристаллического твердого тела [1, 2]. Важную роль при изучении свойств наноматериалов может играть не только размер зерна, но и структура и состояние границ зёрен [3].

Уменьшение размера кристаллитов ниже некоторой пороговой величины приводит к значительному изменению свойств твердого тела. Эти эффекты возникают при условии, что средний размер кристаллических зёрен не больше 100 нм. Наиболее ярко они выражены при размерах зёрен меньше 10 нм [3].

1. Аномальные эффекты при электропереносе протонов в кристаллических слоях нанометровых размеров (10–100 нм)

Возможность аномалий протонной релаксации в кристаллических слоях нанометровой крупности заложена в выражении, определяющем время релаксации и вытекающем из решения кинетического уравнения [4, 5]

$$1/\tau_n = 1/\tau_m + 1/\tau_{no},$$

так как диффузионное время релаксации, соответствующее n -й пространственной гармонике, уже в линейном приближении зависит от толщины d образца

$$\tau_{no} = d^2/\pi^2 D n^2.$$

Максвелловское время релаксации от d не зависит

$$\tau_m = \varepsilon_0 \varepsilon / N_0 q \mu.$$

Поскольку диффузионная релаксация доминирует при низких температурах, когда основной вклад в миграционную поляризацию вносят туннельные переходы, исходя из зависимости диффузионного времени релаксации от толщины кристалла можно предположить, что размерные эффекты в кристаллах с водородными связями обусловлены квантовыми свойствами протонной подсистемы, проявляющимися в материалах данного класса при температурах ниже критической (вблизи азотной).

2. Применение аппарата матрицы плотности к исследованию размерных эффектов в нанометровых слоях (1–10 нм) кристаллов флогопита и халькантита при сверхнизких (гелиевых) температурах

В [6] численный расчет квазидискретного спектра протонов в кристаллах с водородными связями указал на существенную зависимость заселенностей уровней энергии квазидискретного спектра при блокирующих электродах от параметров потенциального рельефа (энергия активации, ширина потенциального барьера).

На фоне выявленных в [6] закономерностей можно предположить, что в области низких, тем более сверхнизких температур квантовый характер статистического распределения протонов по уровням энергии повлияет на механизм размерных эффектов.

Из классического курса квантовой механики известно, что изменение размеров области локализации микрочастицы заметно сказывается на структуре ее энергетического спектра в заданном силовом поле. Например, у частицы в потенциальной яме с бесконечно высокими стенками спектр энергий существенно зависит от ширины ямы [7]:

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2}. \quad (1)$$

В этом случае расстояние между соседними уровнями энергии возрастает с уменьшением ширины ямы [7]

$$E_{n,n+1} = \frac{\pi^2 \hbar^2 (2n+1)}{2ma^2}. \quad (2)$$

Для модели двойной симметричной потенциальной ямы прямоугольной формы при блокирующих контактах на ее границах [5], полагая $N_{\text{я}} = 2$, приходим к выражению:

$$E_{n,n+1} = \frac{\pi^2 \hbar^2 (n+1)}{4ma^2}, \quad (3)$$

откуда следует, что уменьшение количества ям вдвое приводит к уменьшению расстояния между двумя первыми уровнями энергии вдвое:

$$\frac{E_{0,1}^{1-\text{ям}}}{E_{0,1}^{2-\text{ям}}} = 2.$$

То есть уже на элементарном примере видно, что сокращение размеров модели сопровождается увеличением среднего расстояния между соседними уровнями энергии.

Для модели многоямного потенциального рельефа прямоугольной формы при омических контактах на границах кристалла размерные эффекты прослеживаются аналитически при произвольном количестве потенциальных ям ($N_{\text{я}} > 1$). Поскольку расстояние между потолком k -й и дном n -й энергетической зоны, при $n > k$ [8],

$$E_{k,n}^{(-)} = \frac{\pi^2 \hbar^2 (n^2 - k^2 + n - k)}{2ma^2} - \frac{\hbar\omega}{\pi} (\exp(-\eta_k) + \exp(-\eta_n)) \cos\left(\frac{\pi}{N_{\text{я}} + 1}\right), \quad (4)$$

тогда из (4) для модели двух потенциальных ям ($N_{\text{я}} = 2$)

$$E_{k,n}^{(-)}(2) = \frac{\pi^2 \hbar^2 (n^2 - k^2 + n - k)}{2ma^2} - \frac{\hbar\omega}{2\pi} (\exp(-\eta_k) + \exp(-\eta_n)), \quad (5)$$

а при бесконечно большом количестве потенциальных ям ($N_{\text{я}} \gg 1$)

$$E_{k,n}^{(-)}(\infty) = \frac{\pi^2 \hbar^2 (n^2 - k^2 + n - k)}{2ma^2} - \frac{\hbar\omega}{\pi} (\exp(-\eta_k) + \exp(-\eta_n)). \quad (6)$$

Согласно формулам (4)–(6) многоямная симметричная модель ($N_{\text{я}} \rightarrow \infty$) дает минимальное расстояние между потолком k -й и дном n -й энергетических зон, а 2-ямная модель отвечает максимуму этого расстояния, откуда следует, что при омических контактах уменьшение количества потенциальных ям приводит к сужению энергетических зон. При этом расстояние между соседними энергетическими зонами увеличивается.

Численное исследование энергетического спектра протонов в поле многоямного потенциального рельефа прямоугольной формы при блокирующих электродах согласно трансцендентному спектральному уравнению [5]

$$\sin\left(\frac{\sqrt{8mE_n}}{\hbar} a\right) = \frac{\left(\cos\left(\frac{\sqrt{8mE_n}}{\hbar} a\right) + \sin\left(\frac{\sqrt{8mE_n}}{\hbar} a\right)\right) (y_{N_{\text{я}}} - y_{N_{\text{я}}-2}) y_{N_{\text{я}}-1}}{(1 + y_{N_{\text{я}}-1}^2)} \exp(-\eta_n) \quad (7)$$

позволяет установить зависимость максимального количества уровней энергии в потенциальной яме от теоретического положения максимума плотности ТСТД при различных толщинах кристаллическо-

го слоя в халькантите (табл. 1) и во флогопите (табл. 2). Диапазон толщин слоев выбран в пределах от 30 мкм до 3 нм. В таблицах 1, 2 в скобках указаны соответствующие температуры теоретических максимумов плотности тока термодеполяризации.

Т а б л и ц а 1

Максимальное число рассчитанных уровней энергии дефектов Бьеррума в потенциальных ямах в кристаллах халькантита при температурах экспериментальных максимумов термостимулированного тока деполяризации 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)	$0,9 \cdot 10^6$ (246)
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)

Т а б л и ц а 2

Максимальное число рассчитанных уровней энергии дефектов Бьеррума в потенциальных ямах в кристаллах флогопита при температурах экспериментальных максимумов термостимулированного тока деполяризации 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)	$1,3 \cdot 10^6$ (257)
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)

Согласно таблицам 1, 2 сокращение толщины кристаллического слоя до нанометровых размеров (3–30 нм) сопровождается существенным уменьшением максимального количества уровней энергии в потенциальных ямах низкотемпературных релаксаторов, что успешно согласуется с закономерностью, установленной по формулам (4)–(6) для омических электродов.

Так, в халькантите измеренный при температуре 94 К и толщине кристалла 30 мкм теоретический максимум термостимулированного тока по результатам прямого квантово-квантово-механического расчета сдвигается к 50 К при толщине 30 нм и к 25 К при 3 нм (табл. 1).

Полное смещение соответствующего максимума во флогопите (100 К) составило 71 К (табл. 2). Второй максимум в халькантите (138 К) сдвигается на 53 К (табл. 1), а во флогопите на 50 К (табл. 2).

В области релаксации высокотемпературных дефектов Бьеррума заметного сдвига теоретического графика плотности ТСТД с уменьшением толщины кристалла до нанометрового диапазона не выявлено.

На примере как халькантита (табл. 1), так и флогопита (табл. 2) видно, что по мере возрастания температуры экспериментального максимума термостимулированного тока (толщина кристалла 30 мкм) максимальное количество уровней энергии в потенциальных ямах увеличивается. Например,

в халькантите это число возрастает от 2000 при 94 К до 900000 при 246 К, во флогопите — от 3500 при 100 К до 1300000 при 257 К. Эту закономерность можно объяснить влиянием параметров потенциального рельефа (энергии активации, ширины потенциального барьера, постоянной решетки) на структуру энергетического спектра релаксаторов при блокирующих электродах. В области низких температур (70–100 К), когда механизм миграционной поляризации реализуется за счет туннелирования протонов в протонированных анионах, параметры потенциального барьера таковы, что вероятность подбарьерного перехода велика, и протон движется туннельно, а релаксация носит диффузионный характер. При таких условиях коэффициент прозрачности на 10–12 порядков выше, чем при высоких температурах, что и обеспечивает большую ширину энергетической зоны низкотемпературных релаксаторов. При блокирующих контактах обусловленный туннелированием эффект уширения спектральных линий квазидискретного спектра протонов проявляется в большей степени, что и приводит к заметному уменьшению количества связанных стационарных состояний при температурах вблизи азотной (70–100 К).

Размерные эффекты, связанные с существенным снижением количества уровней в потенциальных ямах низкотемпературных релаксаторов при нанометровых толщинах слоев, при омических электродах объясняются, согласно (4)–(6), влиянием размеров кристалла на расстояние между соседними зонами энергии. При блокирующих электродах численное исследование трансцендентного спектрального уравнения (7) приводит к понижению количества связанных уровней в халькантите от 2000 при 94 К до 30 при 25 К (табл. 1) и во флогопите от 3500 при 100 К до 63 при 29 К (табл. 2). При релаксации ионизационных дефектов Бьеррума $\text{H}_3\text{O}^+ \text{H}_3\text{O}^+$, как видно из таблиц 1, 2, также проявляются размерные эффекты, что указывает на значительную роль туннелирования и при температурах выше азотной. В халькантите для L -дефектов при температуре измеренного максимума термостимулированного тока (246 К, 30 мкм) в потенциальной яме локализовано 900000, а при толщине кристалла 3 нм, когда теоретическое температурное положение максимума сместилось влево на 1 К, в яме остается 890000 уровней энергии (табл. 1). Аналогичная ситуация проявляется во флогопите, в котором измеренный при толщине кристалла 30000 нм максимум плотности ТСТД с температурой 257 К при количестве связанных уровней энергии 130000 с уменьшением толщины кристалла до 3 нм смещается к низким температурам на 3,1 К, а максимальное число уровней энергии N_{\max} в потенциальной снижается до 1290000 (табл. 2). Получается, что у низкотемпературных релаксаторов сокращение размеров кристалла от 30000 до 3 нм приводит к уменьшению числа N_{\max} примерно на 99 %, а для L -дефектов только 1 %. То есть высокотемпературная релаксация, протекающая преимущественно за счет термически активируемых переходов протонов, к величине толщины кристалла практически не чувствительна.

Компьютерная обработка квантово-механического выражения для плотности тока термостимулированной деполяризации [5]

$$\langle \bar{J} \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \rho_{np,dpol}(E_n, t) \times \int_0^d \psi_n^* \hat{J}(x, t) \psi_n dx \quad (8)$$

в сочетании с неравновесной матрицей плотности для протонов [5]

$$\rho_{np,dpol}(E_n, t) = \rho_0(E_n, t) + E_0 \rho_1(E_n, t) + E_0^2 \rho_2(E_n, t) \quad (9)$$

позволила рассчитать теоретические амплитудные значения и температурные положения максимумов плотности тока термостимулированной деполяризации для каждого типа дефектов Бьеррума в халькантите (табл. 3) и во флогопите (табл. 4). Теоретические значения параметров релаксаторов были приняты согласно результатам квантово-механического расчета плотности тока термодеполяризации [5]. Как было отмечено выше, у L -дефектов во флогопите при толщине кристалла 30 мкм, когда температура максимума 257 К, в яме 1300000, а при 3 нм остается 1290000 уровней. На фоне такого огромного количества возможных энергетических состояний протона изменение этого количества на 10000–20000 уровней практически не сказывается на картине энергетического спектра релаксаторов, заселенности уровней энергии не меняются и максимум плотности ТСТД отклоняется от измеренного всего на 0,5–1 К, а его амплитуда возрастает на $(0,3 \div 0,35) \cdot 10^{-9}$ К (табл. 4).

При понижении температуры кристалла до сверхнизкой у L -дефектов хотя и растут заселенности уровней вблизи дна потенциальной ямы, но из-за малой прозрачности потенциального барьера переход протона может произойти только за счет теплового движения, что вблизи температуры абсолютного нуля невозможно.

Таблица 3

Амплитуды и температурные положения теоретических максимумов плотности термостимулированного тока деполяризации халькантита, вычисленные методом матрицы плотности при различных толщинах кристаллического слоя

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)
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 4

Амплитуды и температурные положения теоретических максимумов плотности термостимулированного тока деполяризации во флогопите, вычисленные методом матрицы плотности при различных толщинах кристаллического слоя

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)
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)

Сопоставление таблиц 1, 2 и 3, 4 показывает, что для низкотемпературных релаксаторов обусловленное размерными эффектами смещение теоретического максимума тока термодеполяризации в область сверхнизких температур сопровождается возрастанием амплитуды плотности ТСТД на четыре порядка в сравнении с вычисленными при температуре экспериментального максимума.

В халькантите уменьшение толщины кристаллического слоя от 30 мкм до 3 нм приводит к смещению низкотемпературного максимума от 94 к 25 К, а амплитуда при этом увеличивается от $8 \cdot 10^{-10}$ А/м² до 10^{-5} А/м² (табл. 3). Во флогопите амплитуда теоретического максимума растет от $7 \cdot 10^{-9}$ А/м² при толщине кристалла 30 мкм до $3,5 \cdot 10^{-5}$ А/м² при 3 нм (табл. 4).

Смещение теоретического максимума термостимулированного тока к сверхнизким температурам (в халькантите от 94 К при 30 мкм до 25 К при 3 нм (табл. 3); во флогопите от 100 К при 30 мкм до 29 К при 3 нм (табл. 4)) обусловлено существенным занижением количества связанных уровней энергии от 2000 до 30 у халькантита (табл. 1) и от 3500 до 63 у флогопита (табл. 2).

В кристаллических слоях нанометровых размеров (3–30 нм) из-за малого количества стационарных энергетических состояний среднее расстояние между соседними уровнями внутри потенциальной ямы растет, прозрачность потенциального барьера также возрастает, вследствие чего существенно увеличивается скорость вероятности туннельных переходов протонов по водородным связям, и максимум тока термодеполяризации реализуется при температуре ниже, чем измеренная при 30 мкм. При этом для низкотемпературных релаксаторов заселенности расположенных вблизи дна потенциальной ямы связанных уровней энергии в слоях нанометровой крупности возрастают, обеспечивая

на фоне высокой вероятности подбарьерных переходов значительную концентрацию релаксирующих протонов. При таких условиях миграционная поляризация протекает за счет огромного количества протонов, и плотность термостимулированного тока возрастает на 3–4 порядка.

Выводы

1. Из численного решения трансцендентного спектрального уравнения выявлена зависимость максимального количества уровней энергии в потенциальных ямах (связанные состояния) от температуры монорелаксационного максимума термостимулированного тока деполяризации при вариации толщины кристаллического слоя в халькантите и во флогопите в диапазоне толщин от 3 нм до 30 мкм.

2. Установлено, что при блокирующих контактах на границе кристалла в нанометровых слоях (3 нм), по сравнению с кристаллами толщиной 30 мкм, максимальное количество связанных уровней энергии низкотемпературных релаксаторов уменьшается на 99 % со смещением теоретического максимума тока термодеполяризации в сторону низких температур на 65–75 К с возрастанием амплитуды плотности ТСТД на 3–4 порядка, а у высокотемпературных дефектов Бьеррума всего на 1 % при смещении по температуре на 0,1–1 К при неизменной амплитуде, в связи с чем можно утверждать, что в нанометровых кристаллах с водородными связями поляризация при сверхнизких температурах (4–25 К) обусловлена нанокластерами.

References

- 1 Gusev A.I. Effects of a nanocrystalline state // Successes of physical sciences. — 1998. — № 1. — Vol. 168. — P. 55–83.
- 2 Panin V. E., Panin V.A. Problems of mesomechanics of durability and plasticity of nanostructural materials // News of higher education institutions. Physics. — 2004. — № 3. — P. 5–17.
- 3 Drobyshev A., Aldiarov A. et al. Features of libration fluctuations in waters // Modern achievements of physics and fundamental physical education: Materials of the 3rd internat. conf. — Almaty, 2003. — P. 14.
- 4 Tonkonogov M.P., Ismailov Zh.T. et al. The nonlinear theory of ranges of thermostimulated currents in difficult crystals with hydrogen bonds // The news of higher education institutions. Physics. — 2002. — № 10. — P. 76–84.
- 5 Tonkonogov M.P., Kuketaev T.A. et al. Quantum effects during the thermodepolarization in difficult crystals with hydrogen bonds // The news of higher education institutions. Physics. — 2004. — № 6. — P. 8–15.
- 6 Tonkonogov M.P., Kuketaev T.A. et al. Dimensional effects in layers of a nanometer size at polarization establishment in crystals with hydrogen bonds // The news of higher education institutions. Physics. — 2005. — № 11.
- 7 Landau L.D., Lifshits E.M. Quantum mechanics. — Moscow: Science, 1974. — Vol. 3.
- 8 Tolmachev A.N. Quasiclassical approach in quantum mechanics. — Moscow: Science, 1974. — P. 206.

В.А.Калытка

Аса төмен температуралардың аралығындағы протон релаксациясының жанындағы өлшемдік эффектер

Кванттық-механикалық өрнек көмегімен термостимулденген деполяризациялардағы (ТСТД) токтың тығыздығы нанометрлік кристалгидраттар қабаттағы (халькантит) және қабатты силикаттардың жағдай протон релаксациясының жанында өлшемдік эффектілері зерттелді. Кристалды қабатты 30 мкм 3 нм дейін қысқарту теориялық максимум амплитудасының тығыздығының алып келетіні анықталған.

V.A.Kalytko

The size effects during the proton relaxation in the area of superlow temperatures

With the help of the quantum-mechanical expression for the density of the current of thermostimulated depolarization (TSCD) the size effects during the proton relaxation in nanometre layers of crystal hydrates (halcantifer) and stratified silicates (phlogopiter) are being researched. It is found, that contraction of a crystal layer from 30 mcm to 3 nm results in dislongement of the theoretical maximum of the density of TSCD of low temperature relaxetors (protons) towards the helium temperatures with increasing of the amplitude of the maximum by 3–4 orders.