

УДК 541.17

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В ИЗУЧЕНИИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

А. А. Кабанов

Дан критический обзор исследований термического разложения твердых неорганических соединений с использованием электрофизических явлений: электропроводности, фотопроводимости, контактных явлений, термо-э. д. с., ЭДС Холла и диэлектрических характеристик. Показана эффективность электрофизических методов исследования термического разложения твердых веществ. Обращено внимание на необходимость тщательной отработки экспериментальных методик электрофизических исследований и всестороннего анализа получаемых результатов.

Библиография — 156 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	2029
2. Исследования термического разложения с использованием измерений электропроводности	2030
3. Применение явления фотопроводимости	2034
4. Использование электрофизических явлений на контакте двух твердых веществ	2036
5. Перспектива использования явлений термо-э. д. с. и ЭДС Холла	2039
6. Применение диэлектрических характеристик	2042

1. Введение

Изучение механизма химических реакций в твердой фазе имеет большое теоретическое и прикладное значение, так как многие реакции в промышленности проходят с участием твердых веществ. Реакции термического разложения встречаются в металлургической промышленности, в производстве катализаторов, при синтезе новых полупроводниковых материалов и фосфоров, при производстве ферритов и при разложении взрывчатых веществ. Полное решение вопросов, связанных с управлением данными процессами, неразрывно связано с изучением их механизма и кинетики.

Еще лет 10 назад при изучении реакций термического разложения на физическую сторону процесса уделялось весьма мало внимания. Сейчас обоснованность корреляции кинетики термического разложения твердых неорганических соединений с их электрофизическими характеристиками уже не вызывает сомнений. Во многих работах^{1, 2} убедительно показана определяющая роль ионных и электронных дефектов кристаллов в механизме их термического разложения и в различных электрофизических явлениях. К наиболее изученным электрофизическим явлениям можно отнести электропроводность, фотопроводимость, контактные явления, термо-э. д. с., ЭДС Холла и диэлектрические характеристики. Для большей популяризации электрофизических методов изучения термического разложения актуальны систематизация и анализ подобных исследований.

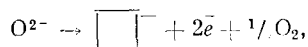
2. Исследования с использованием электропроводности

Макдональд и Сандисон³ исследованием электропроводности совместно с изучением кинетики разложения стремились определить форму зародышей новой фазы при термическом разложении оксалата серебра. В случае образования двумерных (плоских) зародышей расчеты предсказывали скачок электропроводности в момент слияния металлических зародышей при 10—25%-ном разложении. Опытным же путем был зафиксирован скачок электропроводности при 60%-ном разложении препарата. На основе полученных результатов Макдональд и Сандисон сделали вывод об образовании трехмерных (сферических) зародышей. Белькевич и Осиновик⁴ повторили эксперимент и пришли к противоположному выводу. Слияние зародышей серебра у них происходило после 17—30% разложения оксалата серебра, что указывало на образование двумерных зародышей. Таким образом, в аналогичных экспериментах получены резко отличные результаты. Это может быть вызвано, в первую очередь, разницей методик исследования электропроводности: в подготовке препарата до прессования (сушка, старение, растирание), в режиме прессования образцов (температура, давление, выдержка давления), в выборе материала для электродов и способе их нанесения на образцы и, наконец, разной величиной электрического поля, частоты его изменения и времени приложения к образцу. На эти детали в работах^{3, 4} не обращено специальное внимание, поэтому результаты очень трудно сравнивать и обсуждать. Макдональд и Сандисон методику измерения электропроводности не описали. Белькевич и Осиновик лишь упомянули, что измерения электропроводности проведены на прессованных образцах с постоянным воздействием напряжения в 1,3 в. Нами специально исследовано⁵ влияние постоянного электрического поля напряженностью 80 в/см на электропроводность и одновременно на кинетику разложения прессованных образцов оксалата серебра. При этом поле прикладывалось к образцам постоянно или периодически. Из работы Белькевича и Осиновика⁴ известно, что в момент вспышки скорость разложения препарата достигает максимума. Мы воспользовались этим свойством оксалата серебра. Без поля образец сгорал при $143 \pm 4^\circ$, с периодическим приложением поля (через 10 минут нагрева на 5 секунд) вспышка была при $130 \pm 2^\circ$, а с постоянным приложением поля образец вспыхивал при 122° . В момент вспышки степень разложения образцов была одинаковой и наблюдался скачок электропроводности. Из этого сделан вывод, что постоянное электрическое поле ускоряет термическое разложение оксалата, но не влияет на форму зародышей серебра. Савельев и Гребень⁶ помещали оксалат серебра между обкладками конденсатора с напряженностью поля 6—10 кв/см и также обнаружили заметное ускорение вакуумного термолитического разложения оксалата. Аналогичный эффект они обнаружили на азидах серебра и бария. Здесь же исследовано влияние на разложение постоянного магнитного поля напряженностью 1100 эрст. Обнаружено ускорение им скорости термического разложения азидов бария и замедление скорости разложения оксалата серебра. Так как поперечное электрическое и магнитное поля могут влиять лишь на электронные процессы, то следует вывод о существенной роли электронных процессов в термолитическом разложении азидов бария и оксалата серебра. Накопление подобных фактов весьма желательно для развития методики исследования электронных процессов и понимания электронных стадий механизма термического разложения твердых веществ. Свиридов и Браницкий⁷ установили, что оксалат серебра легко разлагается при растирании. Растиранием в течение 20 мин. можно достигнуть 35% разложения оксалата. При этом цвет препарата из белого

становится серым, а затем черным. Изменение цвета оксалата мы наблюдали при прессовании образцов. Таким образом, при предварительном растирании и прессовании в препарате появляется твердый продукт механохимического разложения оксалата — коллоидное серебро, катализирующее процесс его термического разложения⁸. Какова же форма растущих зародышей серебра при термоллизе оксалата? Предполагая, что частичное разложение при прессовании образцов и остальные детали методики приготовления образцов и измерения электропроводности оксалата не оказывают влияния на форму зародышей серебра и учитывая структурные исследования Гриффита⁹, обнаружившего слоистое строение зародышей серебра, более вероятной представляется гипотеза Белькевича и Осиновика.

Гарнер и Хейкок^{10, 11} применили явление электропроводности для изучения индукционного периода термического разложения алюмогидрида лития при 100° и заметили симбатность в изменении электропроводности и давления выделяющегося водорода. За первые 35 мин. прогрева электропроводность увеличивалась в 2 раза (с $3 \cdot 10^{-8}$ до $6 \cdot 10^{-8}$ ом⁻¹) и достигала максимума. Далее, за 45 мин. электропроводность образцов достигала прежнего значения, а за последующие 160 мин. — минимума. После 500 мин. прогрева электропроводность резко увеличивалась, что обусловлено слиянием зародышей алюминия. Максимум и минимум электропроводности приблизительно соответствуют перегибам в кинетической кривой термоллиза препарата. После первого перегиба скорость разложения уменьшается примерно на 13%, после второго перегиба, соответствующего минимуму электропроводности, скорость возрастает на 9% по сравнению с первоначальной. Таким образом, наблюдается четкая корреляция в изменении электропроводности и скорости разложения LiAlH_4 . Авторы установили, что алюмогидрид лития — полупроводник и считают, что электронная проводимость при 100° обусловлена наличием F' -центров. Предполагается также, что образование и рост зародышей алюминия происходит за счет ассоциации F' -центров вдоль дислокаций и внутренних поверхностей. Начальное увеличение проводимости Гарнер и Хейкок объяснили ростом концентрации F' -центров (из-за удаления при прогреве адсорбированного на поверхности водорода) и диффузии этих центров в объем, а снижение — ассоциацией этих центров с образованием зародышей алюминия. Описанные результаты являются, по-видимому, одними из первых наблюдений четкой корреляции кинетики разложения и изменения электропроводности.

Вслед за Гарнером и Хейкоком четкую корреляцию в изменении электропроводности и степени разложения обнаружил Вайденталер^{12, 13} при изучении термоллиза окиси серебра. Он исследовал одновременно разложение и электропроводность прессованной окиси серебра. По данным Вайденталера, поверхность образцов была покрыта слоем окисла Ag_2O_3 , а окись серебра была полупроводником n -типа. Автор считал, что наличие пропорциональности между степенью разложения и электропроводностью Ag_2O является подтверждением реакции:



где \square^- — анионная вакансия, \bar{e} — квазисвободный электрон.

Однако по данным^{14, 15} окись серебра — типичный полупроводник p -типа. Результаты Гарнера и Ривса¹⁶, которые измеряли сопротивление окиси серебра во время термоллиза «равновесных» (прокаленных в кислород) образцов, показывают, что электропроводность окиси не изменя-

ется, а энергия активации термического разложения Ag_2O примерно в 6 раз больше значения, полученного Вайденталером.

Торкар с соавторами^{17, 18} использовал результаты исследования электропроводности в обсуждении механизма термического разложения азиды натрия. При нагревании с постоянной скоростью образцов азиды натрия было обнаружено несколько перегибов в температурной зависимости электропроводности. Авторы предположили, что низкотемпературный участок электропроводности обусловлен катионной проводимостью по вакансиям, а высокотемпературная область с большей энергией активации обусловлена катионной электропроводностью по междоузлиям. В высокотемпературной области азид натрия разлагается и происходит уменьшение электропроводности, объясняемое расходом части междоузельных ионов в процессе разложения. Дальнейшее разложение приводит к увеличению удельной электропроводности за счет слияния зародышей новой фазы. В условиях вакуума после подъема электропроводности происходит полное смыкание ядер и электропроводность в определенном интервале температур не зависит от температуры, а затем происходит пробой. При измерении на воздухе после уменьшения температурного коэффициента электропроводности энергия активации становится такой, как до образования зародышей, что объясняется разрушением зародышей на поверхности. Эти данные использованы для подтверждения механизма образования и роста зародышей по Мотту, то есть с попеременным захватом электронов и междоузельных катионов. Интересна была бы постановка прямого опыта по определению природы носителей заряда. Отличить проводимость по вакансиям от проводимости по междоузлиям несложно по знаку термо-э. д. с., так как эти носители заряда находятся в таком же отношении, как электроны и дырки¹⁹.

Аномалии в температурной зависимости электропроводности, подобные азиду натрия, были замечены нами²⁰ у сульфита серебра. Начиная со 156° скорость термического разложения сульфита резко возрастает, а электропроводность уменьшается и проходит через минимум. Причем, этот эффект ниже определенного давления прессования образцов (ниже 4 т/см^2) не наблюдается^{20, 21}, что может быть связано как с малой плотностью образцов и худшими условиями для развития ионных процессов²², так и с влиянием частичного механохимического разложения сульфита при больших давлениях прессования. Снижение электропроводности объяснено нами, следуя Торкару, ассоциацией междоузельных катионов, что соответствует существующим представлениям о механизме термического разложения сульфита серебра²³. Ответственность междоузельных катионов за снижение электропроводности и независимость этого эффекта от атмосферы подтверждается определением знака термо-э. д. с.

В перхлорате аммония в области температур $230\text{--}270^\circ$ скорость термического разложения проходит²⁴ через максимум (238°) и минимум (251°). Симбатно с изменением скорости, по нашим данным²⁵, изменяется электропроводность перхлората в отличие от сульфита серебра. Это связано, очевидно, с генерацией основных носителей заряда при разложении перхлората. Следуя точке зрения Болдырева²⁶ о начальном развитии термоллиза перхлората аммония и, принимая во внимание электрофизические данные²⁵, замеченные аномалии хорошо объясняются. Основными носителями заряда в перхлорате являются, очевидно, протонные вакансии, концентрация которых при разложении перхлората увеличивается.

Журавлев с соавторами²⁷ обнаружил в оксалате серебра прохождение электропроводностью минимума через 60 мин. и максимума — через 120 мин. после помещения кристаллов на температуру разложения.

Измерение электропроводности проводилось на кристаллах размером $2 \times 0,1 \times 0,1$ мм³ бесконтактным методом. Снижение электропроводности оксалата в начальной стадии разложения объяснено расходом слабо связанных между собой катионов кристалла на образование зародышей серебра. Специально исследованное влияние десорбции молекул воды на этот эффект показало, что десорбция воды имеет место, но не является основной причиной снижения электропроводности (в 6 раз) в ранних стадиях разложения оксалата. Последующее увеличение электропроводности объясняется накоплением металлического продукта. Хотя авторы не ставили конкретной задачи в механизме термического разложения, подлежащей электрофизической проверке, в методическом отношении работа, несомненно, интересна.

В работе Янга²² по изучению электрофизических свойств азида серебра до разложения и в условиях разложения сделан вывод о том, что при исследовании спекания твердых веществ, удобно использовать данные по электропроводности на постоянном напряжении и порошкообразных образцах, помещаемых между двумя стеклами с напыленными электродами. Обнаружена детонация азидов серебра в постоянном поле напряженностью более 250 в/см. Одновременно подчеркивается, что при измерении электропроводности необходимо учитывать методику подготовки препарата, изготовления образцов, а также скорости их нагрева и охлаждения. Однако с выводом Янга о лучшем проявлении ионной проводимости в более плотных образцах нельзя полностью согласиться. Так, Гладковский и Мейкляр²⁸ по результатам электрофизических исследований заключили, что монокристаллы бромидов серебра являются электронными полупроводниками, а поликристаллы проявляют преимущественно ионную проводимость. Андриевский с соавторами²⁹ обнаружил, что диффузия различных ионов в форме изотопов проходит более интенсивно в поликристаллы закиси меди, чем в монокристаллы. Вопрос о лучших условиях проявления ионной или электронной составляющей проводимости необходимо решать, по всей вероятности, с учетом структуры вещества и дефектности образцов.

В работах³⁰⁻³⁶ показано, что перманганат калия и твердые продукты его разложения являются электронными полупроводниками. Результаты использованы в обсуждении³⁷ элементарного механизма термолиза перманганата калия. Введение в твердый раствор манганата калия (одного из продуктов разложения перманганата) увеличивает электропроводность перманганата в структурно чувствительной области, снижая одновременно энергию активации. Аналогичный эффект обнаружен при измерении электропроводности частично разложенных образцов. На основе этих фактов сделан вывод, что при термическом разложении перманганата калия манганат вначале выделяется в твердом растворе, что согласуется с изоморфностью кристаллических решеток³⁸ перманганата и манганата калия и с данными Глемзера и Бутенута³⁹ по разложению перманганата калия в электронном пучке микроскопа. В работе³⁶ нами обращено внимание на возможность идентификации по температурной зависимости электропроводности β - и γ -модификации двуокиси марганца. Этим путем было показано, что двуокись марганца, образующаяся при разложении перманганата калия не находится в β -модификации. Полученные результаты позволили объяснить существующие в литературе разногласия⁴⁰⁻⁴³ по каталитическому влиянию на термолиз KMnO_4 двуокиси марганца неучетом ее модификации.

При изучении влияния микродефектов на скорость термического разложения ионных солей широко используется (и является одним из основ-

ных) метод гомофазных добавок. Искусственно изменяя в кристаллах концентрацию определенного сорта точечных дефектов (обычно дефектов Шоттки или Френкеля), удается понять их роль в механизме термического разложения и подтвердить гипотезы об отдельных его стадиях. Важным звеном метода гомофазных добавок является индикация вхождения иновалентных ионов в решетку твердого электролита. Измерение электропроводности является наиболее популярным методом для этой цели, так как позволяет простыми средствами и быстро оценить наличие твердого раствора замещения. В случае образования твердого раствора зависимость электропроводности от концентрации добавки имеет характерную V-образную форму^{44–48}. Данным способом удается установить основные носители заряда среди ионных дефектов (катионы, анионы, катионные или анионные вакансии), рассчитать их концентрацию и подвижность по методу Коха — Вагнера^{49, 50}. Метод гомофазных добавок имеет и ряд недостатков. При его использовании, как правило, учитывается только изменение концентрации ионных дефектов, хотя это не исчерпывает изменения в кристаллах. Введение добавок может изменить подвижность ионных дефектов, параметры решетки, концентрацию электронных дефектов. Добавка при большой ее концентрации деформирует кристалл, что искажает кристаллическое поле, создает местные напряжения в кристаллах и может изменить условия протекания электронных стадий в реакции термического разложения. Учет всех факторов может радикально повлиять на выводы о причинах замеченных изменений в скорости протекания твердофазной реакции⁴⁷ при введении добавки и является поэтому актуальным. Вопрос этот не новый. Например, в работе⁴⁶ по рентгенограммам была обнаружена деформация и изменение параметров решетки оксалата серебра при введении в нее двухвалентных ионов свинца в концентрации более 1 мол.%. Соловьева с соавторами⁵¹ обращала внимание на необходимость учета влияния примесей на подвижность ионных дефектов при изучении твердофазных реакций. Бренет⁵² обнаружил, что введением в нитрат марганца различных гомофазных добавок можно получить в продуктах разложения β - или γ -модификацию двуокиси марганца, а они обладают различными каталитическими свойствами⁵³. И, наконец, недостатком многих работ с использованием метода добавок является отсутствие строгих доказательств количества вошедшей в решетку примеси. В этом отношении заслуживает внимание используемый в последнее время Болдыревым с соавторами^{47, 54} метод ЭПР для количественного определения вошедшей в решетку примеси.

Таким образом, по целенаправленному использованию электропроводности в изучении механизма термического разложения твердых веществ не так много работ, но полученные в них результаты не оставляют сомнений в актуальности применения, развития и совершенствования подобных методов с широким привлечением последних достижений физики твердого тела.

3. Применение явления фотопроводимости

Макларен и Роджерс⁵⁵ нашли в неразложившемся азиде серебра фотопроводимость в области длинноволновой границы собственного поглощения. У частично разложившихся образцов максимум фотопроводимости сдвигается в длинноволновую область, что связано с фотоэффектом из зародышей серебра. Авторы по наличию в азиде серебра и свинца фотопроводимости при температурах разложения сделали вывод, что первым этапом их разложения является переход электрона в зону проводимости

с последующим захватом его междоузельным катионом, что создает условия для распада радикала N_3 . В свете полученных результатов, указано на возможность изучения образования зародышей металла в азидах по измерениям фотопроводимости и на возможность объяснения причин автокаталитического влияния твердого продукта разложения азидов. По предполагаемому механизму разложения азида серебра, предсказано каталитическое влияние добавок — акцепторов электронов, что подтвердил Митчел⁵⁶. Янг²² путем более тщательных измерений показал, что в свежеприготовленном азиде серебра фотопроводимость отсутствует и проявляется лишь после частичного разложения препарата. Он предположил, что все образцы Макларена были частично разложены засвечиванием или за счет естественного старения.

Форти с соавторами⁵⁷ судил о процессах образования зародышей при термическом разложении иодида свинца по изменению фотопроводимости частично разложенных образцов. У иодида в момент образования зародышей свинца происходит уменьшение фотопроводимости, что связано с их акцепторными свойствами. Обнаружено, что процесс образования зародышей в иодиде свинца протекает очень быстро при 180° за счет ассоциации F -центров с улавливанием свободных электронов. Но образование зародышей новой фазы и снижение фотопроводимости могут происходить также через улавливание междоузельными катионами свободных электронов. Дидман и Льюис⁵⁸ исследовали фотопроводимость азида свинца с целью выявления корреляции электрофизических свойств с кинетикой его разложения. Обнаружено, что результаты измерения темновой проводимости и фотопроводимости на поли- и монокристаллах азида свинца не совпадают. Тепловая обработка увеличивала темновую электропроводность и фотопроводимость образцов, что может быть обусловлено частичным разложением препарата. Наличие фототока объяснено диссоциацией экситонов с образованием свободных электронов и дырок. Энергия диссоциации экситонов вычислена по температурной зависимости фотопроводимости. Увеличение фотопроводимости в частично разложенных кристаллах объясняется изменением подвижности электронов.

Болдырев и Скорик⁵⁹ исследовали гамма- и фотопроводимость азидов серебра и бария в условиях их термического разложения. При разложении азида бария обнаружено заметное увеличение электропроводности при облучении образцов рентгеновскими лучами с мощностью дозы 110 рад/мин . В процессе разложения азида серебра не было обнаружено ни гамма-, ни фотопроводимости. При обсуждении полученных результатов авторы считали, что распад азидов серебра и бария проходит через образование свободных электронов с последующим захватом их междоузельными катионами. Авторы пришли к выводу, что скорость термического разложения азидов может быть пропорциональна концентрации свободных электронов, если их число будет меньше числа ловушек, способных улавливать электроны. Предполагается, что такой случай имеет место у азида бария, скорость разложения которого увеличивается во время разложения при облучении рентгеновскими лучами. Лимитирующей стадией термического разложения азида бария, на основе полученных результатов, считается переход электрона от аниона в зону проводимости. У азида серебра не обнаружено изменения скорости термолиза при облучении в момент разложения. Из этого факта сделан вывод, что у азида серебра возбуждение электронов в зону проводимости не является лимитирующей стадией разложения, что опровергает выводы авторов работ^{49, 55}.

Захаров и Савельев^{23, 49} по отсутствию фотопроводимости в прессованных образцах сульфита и оксалата серебра определили, что термиче-

ское разложение этих веществ проходит с возбуждением электронов из валентной зоны на экситонные уровни, а не в зону проводимости. Отсутствие фотопроводимости являлось одним из доказательств принадлежности сульфита и оксалата серебра к ионным проводникам. Фотопроводимость, как и эффект Холла⁶⁰, несомненно, является наиболее точным и однозначным методом регистрации в ионных соединениях электронной проводимости, но равенство нулю указанных эффектов еще не служит доказательством отсутствия в материале значительной (а зачастую преобладающей) электронной или дырочной проводимости⁶¹. Это обусловлено зависимостью фотопроводимости и ЭДС Холла от подвижности носителей заряда, что ограничивает возможности современной аппаратуры и методик измерения этих характеристик. В работе⁶² приведено значение подвижности электронов (дырок) в $0,04 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$, ниже которого измерить ЭДС Холла весьма трудно. Фотопроводимость к тому же трудно измерить⁶³ у полупроводников со временем жизни носителей заряда менее 10^{-4} сек. Таким образом, к выводам об экситонном механизме начальной стадии термического разложения твердых веществ только по отсутствию фотопроводимости и эффекта Холла необходимо относиться с осторожностью.

4. Использование электрофизических явлений на контакте двух твердых веществ

Электронные эффекты⁶⁴⁻⁶⁶ на контакте двух твердых веществ успешно используются⁶⁷⁻⁷³ в обсуждении механизма катализа и автокатализа термического разложения ионных солей. За счет разницы в работах выхода основного вещества и примеси приконтактная область кристаллов обедняется или обогащается электронами. По современным представлениям^{1, 2, 74} термическое разложение ионных солей складывается из электронных и ионных стадий. При этом изменение концентрации свободных электронов в реакционной зоне может непосредственно или косвенно влиять^{68, 75} на скорость термического разложения вещества. На контакте электроны всегда стремятся перейти в вещество с большей работой выхода. Подбирая добавки с учетом этого эффекта, можно изменять концентрацию электронов поверхностного слоя вещества в нужном направлении. Эффективность действия каталитической добавки будет зависеть от толщины слоя вещества обедненного электронами, а она пропорциональна контактной разности потенциалов.

Ерофеев⁶⁷ первый применил контактные явления в обсуждении механизма термического разложения. Он предположил, что с увеличением контактной разности потенциалов между ионным соединением и металлом, число разряженных анионов в поверхностном слое будет больше и в результате увеличится скорость термического разложения исходного вещества. Основываясь на этом, автор постулировал пропорциональность между скоростью разложения и работой выхода твердого продукта реакции для твердых веществ с одинаковым анионом и близкими по структуре электронной оболочки катионами. В качестве примера взяты азиды бария, стронция и кальция, у которых энергия активации термического разложения оказалась обратно пропорциональной работе выхода соответствующих металлов. — продуктов разложения азидов.

Само предположение о важной роли контактного поля в термическом разложении твердых веществ оказалось весьма плодотворным, но во многих случаях мы сталкиваемся с недостаточной корректностью ряда необходимых данных. Так, точное сравнение⁶⁷ работы выхода электронов у бария, стронция и кальция по данным, полученным в разных усло-

виях и разными методами, из-за большого разброса результатов затруднительно. Фоменко⁷⁶ на основе усреднения данных 10—18 работ дает значение работы выхода электрона для стронция меньше, чем у бария. Таким образом, уже из этого факта более вероятно отсутствие симбатной зависимости между скоростью разложения азидов бария, стронция и кальция с работой выхода металлов, соответствующих катионам. Далее, ожидать равенства работ выхода у азидов с разными кристаллическими решетками⁷⁷ и разными физическими свойствами^{2, 56}, основываясь лишь на однотипности аниона и принадлежности катионов к одной группе системы Менделеева, нет оснований. Для доказательства выдвинутой гипотезы необходима сравнительная оценка работы выхода веществ контактирующей пары в условиях термического разложения азидов. А для этого требуется учет влияния на работу выхода электрона из металлов и ионных кристаллов различных факторов.

В определении термодинамической работы выхода электрона наиболее популярен метод вибрирующего конденсатора^{78—81}, в котором основной деталью является вибрирующий металлический электрод, работа выхода которого принимается за эталон. В этом методе необходимо учитывать изменение работы выхода эталона в условиях разложения изучаемого вещества. Работа выхода электрона из металлов с увеличением температуры обычно уменьшается^{82, 83} (при исключении влияния других факторов) и зависит от природы сорбируемого газа^{76, 84, 85}. Работа выхода химических соединений в еще большей степени зависит от температуры^{76, 86, 87}, состава атмосферы^{76, 88—91}, состояния поверхности и наличия освещения^{92—94}. Работа выхода электрона является поверхностной электронной характеристикой твердых веществ^{95, 96}. Она определяется свойствами нескольких монослоев вещества, так как поверхностью кристалла считается⁹⁷ слой, равный по толщине длине свободного пробега электрона, пропорциональной⁹⁸ его подвижности и эффективной массе. Поэтому загрязнение поверхности, наличие на ней случайных примесей, полировка и шлифовка образцов будут влиять на величину работы выхода. Если продуктом разложения является металл, то необходимо учитывать еще геометрический фактор^{99, 100}, заключающийся в увеличении работы выхода с уменьшением размера частиц металла. Например, Свиридов и Браницкий⁸ наблюдали при термоллизе оксалата серебра исчезновение автокаталитического влияния зародышей серебра после достижения ими определенного размера. Одной из причин этого эффекта может быть проявление геометрического фактора.

Захаров и Савельев^{68, 69}, анализируя литературные данные по влиянию различных окислов на термическое разложение перманганата калия, перхлората аммония и хлората калия заметили определенную корреляцию каталитического влияния окисла с его работой выхода. Окислы с большей работой выхода обладали большей каталитической активностью при термоллизе всех трех препаратов. В работе⁶⁸ авторы установили ускорение термического разложения оксалата серебра при введении окиси никеля и закиси меди. Введение окиси цинка и сульфида серебра замедляет скорость разложения оксалата. И в этих опытах каталитическое действие окислов пропорционально величине их работы выхода, даже при использовании значений работы выхода, полученных в условиях, далеких от разложения. В более поздней работе⁷⁰ Захаров с соавторами получил свои данные по работе выхода электронов из азидов серебра и различных добавок в условиях, близких к термическому разложению азидов серебра. Обнаружена более явная пропорциональность каталитического действия добавок с их работой выхода, хотя, видимо, следовало учесть возможность выделения кислорода из окислов при температуре

разложения азиды и его влияние на работу выхода золотого эталона. Аналогичный эксперимент, очевидно, необходим и для выяснения влияния азота, выделяемого из азиды серебра, на работу выхода добавок и эталона. Это можно установить, измеряя контактную разность потенциалов между двумя золотыми пластинками в условиях разложения соответствующего вещества.

Болдырев с соавторами⁷¹ для подтверждения наличия в перманганате калия электронного акцепторного автокатализа двуокисью марганца использовал свои результаты измерения работы выхода электронов из двуокиси марганца и перманганата калия при комнатной температуре, в атмосфере воздуха, с применением вибрирующего конденсатора. Работа выхода электронов из двуокиси марганца получена равной 5,48 эв, а из перманганата калия — 4,76 эв. Следовательно, возможен электронный акцепторный катализ.

Однако существует ряд возражений, которые следует привести для полного понимания сложности проблемы. Определение направления электронных переходов на границе $\text{KMnO}_4 - \text{MnO}_2$ проведено на основе измерений работы выхода электронов в условиях, далеких от разложения перманганата калия. Далее, в опытах использовалась двуокись марганца неизвестной модификации, а она имеет две стабильных модификации^{101, 102} и может находиться в аморфной форме. Известно^{64–66}, что работа выхода электронов из полупроводника равна сумме работы сил электрического изображения и полуширины запрещенной зоны. Предполагая, что у одного и того же вещества при сохранении ближнего порядка^{74, 103–105} в структуре работа сил электрического изображения будет одинаковой в кристаллическом и аморфном состояниях, изменение работы выхода можно оценить по изменению ширины запрещенной зоны. γ -Модификация двуокиси марганца имеет большую энергию активации электропроводности, чем β -модификация⁵³. Поэтому можно ожидать, что у γ - MnO_2 работа выхода будет больше, чем у β - MnO_2 . При переходе вещества в аморфное состояние за счет уменьшения плотности, как правило^{64, 106}, увеличивается ширина запрещенной зоны. Например, иод, известный как полупроводник¹⁰⁷, имеет работу выхода 2,8 эв в моноклинной решетке и 6,8 эв — в аморфном состоянии⁷⁶. Поэтому у аморфного продукта разложения (или добавки) в случае проявления электронного акцепторного катализа наибольшая возможность привести к ускорению термического разложения исходного препарата. А выделение двуокиси марганца в аморфном состоянии при термоллизе перманганата калия вполне вероятно⁴¹.

Сравнение работы выхода полупроводников можно проводить не только по измерению контактной разности потенциалов методом вибрирующего конденсатора, но и по величине контактного сопротивления полупроводников, так как оно связано^{64–66} с контактной разностью потенциалов пары металл — полупроводник. Контактное сопротивление определяется по экспоненциальной части вольтовых характеристик этой пары. Используя различные металлы в качестве электродов, можно оценить¹⁰⁸ величину работы выхода полупроводника с известным типом проводимости. Этот метод был использован нами⁷³ при изучении катализа термического разложения перманганата серебра при 115° окислами металлов. Обнаружено, что ZnO и ThO_2 ускоряют, Co_3O_4 и NiO не оказывают влияния, а TiO_2 замедляет процесс термоллиза перманганата. При этом не наблюдалось какой-либо определенной корреляции каталитической активности с табличными значениями работы выхода окислов. Для объяснения полученных результатов выдвинуто предположение о наличии электронного обмена между добавкой и разлагаемым веще-

ством через слой продукта реакции. По вольтомым характеристикам, полученным при нескольких температурах для ZnO , AgMnO_4 и твердых продуктов его разложения относительно платины и золота, проведена сравнительная оценка их работ выхода. Измерения показали, что с увеличением температуры работа выхода окиси цинка увеличивается, продуктов разложения — уменьшается, перманганата серебра — незначительно увеличивается. На основе сравнительной оценки работы выхода электронов из этих препаратов сделан вывод, что в условиях разложения перманганата серебра в системе ZnO — продукт разложения — AgMnO_4 электроны перемещаются от продукта разложения к окиси цинка и перманганату серебра. Заметное торможение процесса термоллиза перманганата серебра вызывает механическая примесь продукта разложения и его отдельных компонентов (двуокиси марганца и окиси серебра). Наличие электронных переходов из продукта разложения в окись цинка снижает, по-видимому, ингибирующее влияние первого и приводит к эффекту ускорения разложения перманганата.

Авторы всех разобранных нами работ принимали во внимание лишь один эффект на контакте: переход электронов в вещество с большей работой выхода. Но это далеко не исчерпывающее обсуждение роли контактных явлений в твердофазном катализе и автокатализе. Во-первых, совсем не учитывается возможное влияние контактного электрического поля. С учетом разницы в электропроводности и работе выхода обычно применяемых в топохимических исследованиях веществ падение напряжения на обедненном электронами контактном участке равно в среднем 1 в. Учитывая возможную величину подвижности электронов в ионных кристаллах и их эффективной массы, получим значение⁹⁸ средней толщины контактного слоя порядка 10^{-4} — 10^{-6} см. Таким образом, в контактной области разлагаемого вещества возможно возникновение электрических полей порядка 10^4 — 10^6 в/см, которые сами могут быть причиной ускоренного разложения вещества. Далее, возникновение контактных электрических полей и перехода электронов возможно не только на контакте двух различных веществ, но даже на контакте однородных кристаллов. Это может быть вызвано разницей работ выхода для отдельных граней кристалла и наблюдалось, например, у металлических кристаллов⁷⁶ (марганца, меди, серебра, вольфрама) и полупроводников. У сульфидов кадмия и свинца⁹⁴, разница в работе выхода отдельных граней лежит в пределах 0,1 — 0,3 эв. При средней толщине контактного слоя в 10^{-5} см это даст контактное поле в 10^4 в/см. Не исключена возможность влияния этого эффекта на скорость термоллиза твердых веществ и проявление его в прохождении скорости через максимум при увеличении степени дисперсности некоторых веществ^{109, 110}.

5. Перспектива использования явления термо-э.д.с. и ЭДС Холла

До настоящего времени хорошо изученное явление термо-э. д. с. почти не используется при исследовании механизма реакций в твердой фазе, хотя методика изменения термо-э. д. с. сравнительно несложна^{25, 78, 107, 111} и не требует дорогостоящей и громоздкой аппаратуры. Простейший анализ известных исследований термо-э.д.с. ионных кристаллов сразу позволяет выделить ряд важнейших^{1, 2, 74} для химии твердого тела вопросов, которые можно решать исследованием термо-э. д. с.

По аномалиям в изотермах дифференциальной термо-э.д.с. можно судить о наличии в кристаллах твердого раствора^{112–114}. По знаку термо-э.д.с. в полупроводниках отличают электронную проводимость от дырочной даже в том случае, когда другими методами этого сделать

нельзя. Это может иметь место в полупроводниках^{61, 115, 116}, например в окислах с частично заполненной $3d$ -оболочкой. В твердых электролитах по знаку термо-э.д.с. отличают ионную проводимость по междоузлиям от ионной проводимости по вакансиям. По дифференциальной термо-э.д.с. в твердых электролитах можно рассчитать^{44, 117} энергию активации образования и перемещения ионных дефектов. В зонных¹¹⁸ и полупроводниках¹¹⁹ по термо-э.д.с. можно рассчитать концентрацию носителей заряда и проследить за ее изменением при воздействии различных факторов.

Термо-э.д.с. имеет лишь один существенный «недостаток», по сравнению с эффектом Холла, фото-э.д.с. и фотопроводимостью. Она может быть вызвана любым носителем заряда, а последние три эффекта чувствительны только к электронным и дырочным процессам. Но ионная термо-э.д.с. из-за чрезвычайно низкой подвижности ионов проявляется обычно в области высоких температур, соответствующих чаще всего собственной ионной проводимости. В таких условиях концентрация ионов, принимающих участие в проводимости и их подвижность, становятся достаточными для получения заметного термоэлектрического тока. Но и в случае смешанной (электронно-ионной) проводимости или в случае веществ с неизвестным типом проводимости, привлекая дополнительные методы исследования кинетических характеристик носителей заряда (ЭДС Холла, числа переноса, фото-э. д. с. и фотопроводимость) можно определять и рассчитывать необходимые характеристики ионов и электронов. По ионной термо-э.д.с. в литературе немного данных^{44, 117, 120}, она изучена намного хуже электронной (и дырочной) термо-э.д.с. Но и среди имеющихся результатов некоторые недостаточно убедительны в отношении принадлежности к термоионному току. Например, результаты Рейнгольда¹²⁰ для сульфида, селенида и теллурида серебра, относимые к ионной термо-э.д.с., вызывают сомнение, так как эти вещества известны^{19, 61, 121, 122} как полупроводники. Но несмотря на кажущуюся «нетипичность» ионной термо-э.д.с., всегда необходимо учитывать возможный вклад ионов в суммарную термо-э.д.с. образца.

В литературе немного сведений о термо-э.д.с. сложных систем, используемых в топахимических исследованиях, как и о других их электрофизических свойствах. Из старых работ следует отметить работу Ласхофа¹²³, который исследовал электрофизические свойства хромата свинца. Несмотря на низкую проводимость (при 100° электропроводность порядка $10^{-9} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), хромат свинца по результатам измерения чисел переноса и термо-э.д.с. оказался электронным полупроводником. Автор одним из первых обратил внимание на важную роль коллоидных частиц металла, появляющихся при термическом и фотохимическом разложении препаратов, в проявлении электронной составляющей проводимости ионных солей. Эффект Холла в хромате измерить не удалось из-за высокого сопротивления образца. Знак термо-э.д.с. служил доказательством, что хромат свинца — электронный, а не дырочный полупроводник. Экспериментальная величина термо-э.д.с. согласовывалась с рассчитанной по формуле, выведенной на основе модели свободного электрона. Это служило дополнительным фактом, что PbCrO_4 — полупроводник n -типа. Работа интересна в методическом отношении, однако механизм электронной электропроводности все же недостаточно обоснован, поскольку автор¹²³ не учитывал возможный перенос электронов между ионами хрома разной валентности, что часто имеет место в подобных системах^{124–127} и является основной причиной электронной проводимости.

Нами²⁰ термо-э.д.с. использовалась для доказательства переноса катионов по междоузлиям кристаллической решетки сульфита серебра, что

применено для подтверждения роста зародышей по Мотту. В работе²⁵ знак термо-э.д.с. служил одним из аргументов в пользу протонной проводимости по вакансиям катионной подрешетки кристаллов перхлората аммония, что согласуется с развитием термического разложения перхлората²⁶. Результаты измерения термо-э. д. с. в работах^{31, 36, 73} использованы для подтверждения электронной проводимости в перманганатах одновалентных металлов, в которых не удастся измерить фотопроводимость и ЭДС Холла.

Удачное применение явления термо-э.д.с. нашел Янг^{2,22} в исследовании электронных и ионных процессов в чистом и частично разложенном азиде серебра. Янг на основе изучения оптических спектров, ЭДС Холла, электропроводности и фотопроводимости предположил, что неразложенный нагреванием и светом азид серебра — катионный проводник, а частично разложенный — электронный. При этом он считал, что в рыхлых образцах лучшие условия для проявления электронной проводимости, а в монолитных — для ионной, и что за электронную проводимость ответственны коллоидные частички серебра, появляющиеся при засвечивании или прогреве образцов.

Измерения термо-э.д.с. служили Янгу²² дополнительным доказательством сделанных предположений. Дифференциальная термо-э.д.с. образцов частично разложенного азида серебра до 180° уменьшается и имеет отрицательный знак, далее меняет знак, достигает при 185° максимума, а при 187° почти вертикально падает, меняет знак, достигая при 190° острого пика. При 192—193° термо-э.д.с. азида быстро уменьшается, меняет знак и достигает прежней величины в максимуме. Достигнутое значение термо-э.д.с. при охлаждении больше не изменяется. Такую сложную и необычную зависимость термо-э. д. с. от температуры Янг удовлетворительно объяснил в согласии с выводами по остальным электрофизическим исследованиям. Первое прохождение термо-э. д. с. через ноль объяснено постепенным спеканием частичек образца и «вытеснением» электронной проводимости катионной. Аномалии в области модификационного перехода при 190° объяснены попеременным усилением и взаимовлиянием электронной и катионной проводимости при разрушении и перестройке кристаллов повторным спеканием. Предположено по результатам исследования электропроводности и термо-э.д.с., что модификационный переход в азиде необратим. Однако использование Янгом слишком низкого перепада температур на контактах (2—3°) может дать¹¹⁸ большую ошибку при вычислении дифференциальной термо-э.д.с. Лучшим перепадом температур на контактах при исследовании дифференциальной термо-э.д.с. считается^{128, 129} величина порядка 10°.

ЭДС Холла является^{60, 61, 64} надежным методом выделения электронной составляющей проводимости вещества и однозначного определения концентрации носителей заряда. По ЭДС Холла можно проследить за изменением концентрации свободных электронов и дырок при различных обработках и разложении твердых веществ. Но тем не менее для исследования механизма реакций в твердой фазе большинства твердых неорганических соединений чувствительность используемой аппаратуры мала. Пока установки^{130—132} позволяют применить эффект Холла для исследования электронных процессов в веществах с сопротивлением не более 10⁸ ом. Более перспективный для изучения реакций в твердой фазе является фотохолловский эффект^{133—136}, где ЭДС Холла вызывается электронами, генерированными светом, так как многие объекты топохимического исследования^{1,2} — ионные проводники. Так, появление ЭДС Холла у азида серебра только после его частичного разложения²² указывает на ионную проводимость неразложенного азида и подтверждает гипотезу Янга о донорных свойствах коллоидных частиц серебра.

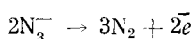
6. Применение диэлектрических характеристик

Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь являются важнейшими электрофизическими характеристиками вещества. Исследование зависимости этих характеристик от температуры, частоты электрического поля, состава атмосферы, освещения, обработки препарата (нагреванием, излучением, растиранием и др.) позволяет получить разнообразную информацию^{64, 137–143}, необходимую при изучении механизма термического разложения твердых веществ. Исследование ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ в функции частоты поля дает сведения о дефектности образца, о содержании в нем влаги и примесей. Температурная зависимость ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ позволяет судить об изменении физико-химических свойств вещества, например: подвижности и концентрации носителей заряда, распаде нейтральных ассоциаций ионных дефектов, изменении эффективной массы электронов и дырок, наличии фазовых переходов^{144–146}, которые могут сопутствовать термическому разложению ионных солей. В области температур модификационного перехода скорость термического разложения обычно резко изменяется^{20, 21, 24, 25} вместе с изменением электропроводности. Привлечение результатов измерения ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ дало бы дополнительные сведения об изменении условий протекания электронных и ионных процессов в области температур модификационного перехода.

По целенаправленному использованию ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ в изучении механизма реакций в твердой фазе в литературе мало сведений. Это частично объясняется трудностями эксперимента и интерпретации результатов. Кроме регистрации модификационных переходов, можно обратить внимание еще на два приложения ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ в химии твердого тела. Это — регистрация образования твердых растворов по изотермам диэлектрических характеристик^{45, 46, 147} и расчет энергии активации термического возбуждения электронов^{2, 55–58} по диэлектрической проницаемости и энергии оптического возбуждения электронов в зону проводимости. При этом используется известная¹⁴⁸ формула Мотта. Определив ширину запрещенной зоны и пересчитав по формуле Мотта энергию оптического возбуждения на энергию теплового возбуждения, сравнивают эту величину с экспериментально определяемой энергией активации реакции термического разложения. Близкое соответствие этих величин рассматривается как указание на то, что электронное возбуждение является лимитирующей стадией термоллиза. Но формула Мотта является в известной мере приближенной для таких расчетов. На это уже обращалось внимание в работе⁷⁵. В дополнение к ней можно привести ряд экспериментальных фактов^{61, 107, 148–152}, не согласующихся с формулой Мотта. Это щелочно-галогидные кристаллы с F-центрами, окислы цинка и бария, сульфиды цинка и кадмия. Все эти вещества являются полупроводниками и известные экспериментальные результаты по энергиям активации для них существенно отличаются от ожидаемых. Щелочно-галогидные кристаллы становятся полупроводниками при окрашивании. Изменением статической диэлектрической проницаемости от дополнительной поляризации F-центров в расчетах можно пренебречь, ориентируясь на данные Сикорского¹⁵³ по хлориду натрия. Таким образом, энергетические расчеты по формуле Мотта могут привести к ошибочным выводам.

Суцуки и Котера¹⁵⁴ исследовали диэлектрическим методом кинетику фазового превращения анатаза в рутил. Значения ϵ этих модификаций двуокиси титана отличаются в 3,5 раза. Благодаря этому диэлектрическим методом определялось наличие посторонней фазы при ее содержании даже менее 10%. Зависимость ϵ от процентного содержания новой фазы близка к линейной, что делает метод особенно удобным.

Эллис и Холл¹⁵⁵ применили диэлектрический метод для исследования изменения дефектности кристаллов при термическом разложении азидата натрия. Измерялись ϵ и $\operatorname{tg}\delta$ совместно с изучением кинетики разложения по изменению давления в вакуумной системе. В ранних стадиях разложения изменения ϵ не наблюдалось. В области перегиба кинетической кривой разложения обнаружен острый максимум ϵ и $\operatorname{tg}\delta$. Далее, по мере разложения препарата низкочастотные значения ϵ и $\operatorname{tg}\delta$ увеличиваются, а высокочастотные изменяются очень мало. Наблюдаемые изменения диэлектрических характеристик авторы связывают не с продуктами разложения, а с дефектами кристаллической решетки, возникающими в результате разложения. Поскольку имеются предположения, что в азидате натрия основным видом ионных дефектов являются дефекты Шоттки, наиболее вероятно образование при термоллизе пары дефектов: F -центр — анионная вакансия. Образование F -центров считается следствием реакции:



Журавлев¹⁵⁶ провел подробные исследования диэлектрических свойств оксалата и нитрита серебра до разложения и в процессе термоллиза. Изучение диэлектрических свойств солей до разложения было необходимо для понимания природы диэлектрических потерь и поляризации. Сделан вывод, что главными составляющими электрической поляризации являются электронная, ионная и миграционная поляризация. Эти сведения были использованы автором в обсуждении термического разложения оксалата и нитрита. В ранний период термического разложения оксалата и нитрита серебра автором работы¹⁵⁶ зарегистрировано резкое уменьшение $\operatorname{tg}\delta$ и электропроводности. Показано, что по изменению $\operatorname{tg}\delta$ в этот период может быть прослежена кинетика реакции и оценен расход дефектных ионов, идущих на образование металлической фазы. Диэлектрическая проницаемость при этом вначале остается неизменной, затем быстро увеличивается, что связывается со слиянием мелких зародышей серебра в более крупные. По результатам исследований сделан вывод, что кинетику разложения подобных солей можно исследовать путем регистрации количества выделяющейся металлической фазы по изменению диэлектрических характеристик вещества.

Таким образом, комплексное и целенаправленное использование электрофизических явлений — действенное средство изучения электронных и ионных стадий термического разложения твердых веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Болдырев, Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ, Изд. ТГУ, Томск, 1963.
2. Я. Янг, Кинетика разложения твердых веществ, «Мир», М., 1969.
3. J. McDonald, R. Sandison, Trans. Faraday Soc., **34**, 589 (1938).
4. П. И. Белькевич, Е. С. Основиц, Изд. АН БССР, 1955, № 5, 149.
5. Ю. А. Захаров, А. А. Кабанов, А. М. Трубицын, Изв. вузов, сер. химия и хим. технол., **8**, 529 (1965).
6. Г. Г. Савельев, В. П. Гребень, Изв. вузов, сер. физика, 1967, № 3, 38.
7. В. В. Свиридов, Г. А. Браницкий, Сб. Гетерогенные химические реакции, под ред. М. М. Павлюченко, Изд. МВ и ССПО БССР, Минск, 1961, стр. 129.
8. В. В. Свиридов, Г. А. Браницкий, Тезисы II Всес. совещ. по химическим реакциям в твердой фазе, М., 1965, стр. 35.
9. R. Griffith, J. Chem. Phys., **11**, 499 (1943).
10. W. Wagner, P. Heusoc, Proc. Roy. Soc., **A211**, 335 (1952).
11. В. Гарнер, Сб. Химия твердого состояния, под ред. В. Гарнера, ИЛ, М., 1961, стр. 311.
12. R. Weidenthaler, Coll. Czech. Comm., **26**, 2587 (1961).

13. R. Weidenthaler, Там же, **28**, 37 (1963).
14. Г. Буш, Усп. физ. наук, **47**, 258 (1952).
15. M. Talukdar, E. Bauer, Solid State Comm., **7**, 309 (1969).
16. W. Garner, L. Reews, Trans. Faraday Soc., **50**, 440 (1954).
17. К. Торкар и др., 5th Intern. Sympos. Reactivity of Solids, Minich, August, 1964.
18. К. Торкар и др. Reactiv. Solids, Amsterdam — London — N. Y., 1965, стр. 510.
19. Ф. Стоун, см.¹¹, стр. 69.
20. А. А. Кабанов, Канд. диссерт., ТПИ, Томск, 1967.
21. Г. Г. Савельев, Ю. А. Захаров, А. А. Кабанов, В. А. Будков, Изв. вузов, сер. химия и химич. технол., **10**, 735 (1967).
22. D. Young, Brit. J. Appl. Phys., **15**, 499 (1964).
23. Ю. А. Захаров, Г. Г. Савельев, Кинетика и катализ, **5**, 345 (1964).
24. В. Гарнер, Л. Беркумшоу, см.¹¹, стр. 328.
25. А. А. Кабанов. Тезисы докладов IV Всес. совещ. по химическим реакциям в твердой фазе, Свердловск, 1971.
26. В. В. Болдырев, ДАН, **181**, 1406 (1968).
27. В. К. Журавлев, Э. Ф. Хайретдинов, В. И. Ерошкин, В. В. Болдырев, ЖФХ, **42**, 2243 (1968).
28. В. В. Гладковский, П. В. Мейкляр, ЖЭТФ, **30**, 833 (1956).
29. А. И. Андриевский и др., Доклады Львовского политехн. ин-та, **1**, 12 (1955).
30. А. А. Кабанов, Тезисы докл. межвузовской конф. по вопросам радиационной физики, Томск, 1967, стр. 10.
31. А. М. Трубицын, А. А. Кабанов и др., Физика тв. тела, **6**, 1249 (1964).
32. В. В. Болдырев, А. А. Кабанов и др., ЖФХ, **41**, 1783 (1967).
33. А. А. Кабанов, Изв. Томского политехн. ин-та, **176**, 151 (1970).
34. А. А. Кабанов, В. В. Карсаков, Там же, **176**, 155 (1970).
35. А. А. Кабанов, А. М. Трубицын, А. К. Маховик, Тр. Томского института радиоэлектроники и электронной техники, **5**, 98 (1967).
36. А. А. Кабанов, Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, **7**, 26 (1971).
37. А. А. Кабанов, Тезисы докладов III Всес. совещ. по химическим реакциям в твердой фазе, Новосибирск, 1969.
38. Справочник химика, том 2, «Химия», 1964.
39. O. Glemser, G. Buthenuth, Optik, **10**, 42 (1953).
40. М. М. Павлюченко, см.⁷, стр. 5.
41. E. Prout, F. Tompkins, Trans. Faraday Soc., **40**, 488 (1944).
42. А. Н. Обливанцев, Автореферат канд. диссерт., ТГУ, Томск, 1966.
43. A. E. Simchen, Bull. Soc. Chem. France, **5**, 639 (1954).
44. А. Лидьярд, Ионная проводимость кристаллов, ИЛ, М., 1962.
45. Ю. А. Захаров, А. А. Кабанов, ЖФХ, **38**, 2882 (1964).
46. Ю. А. Захаров, Г. Г. Савельев, В. К. Журавлев, В. В. Болдырев, Кинетика и катализ, **6**, 415 (1965).
47. В. В. Болдырев и др., Там же, **9**, 260 (1968).
48. А. А. Кабанов, В. М. Лыхин, В. В. Болдырев, А. М. Трубицын, Изв. Сиб. отд. АН СССР, сер. хим., **1969**, в. 1, № 2, 141.
49. Ю. А. Захаров, Канд. диссерт., ТПИ, Томск, 1963.
50. E. Koch, C. Wagner, Ztschr. Phys. Chem., **B8**, 295 (1937).
51. Л. М. Соловьева, В. Н. Чеботин, А. Д. Неуймин, С. Ф. Польшуев, см.⁸, стр. 28.
52. J. Brenet, C. r., **247**, 783 (1958).
53. J. Chéwillot, D. Brenet, Schweizer Archiv, **26**, 10 (1960).
54. В. И. Ерошкин, Н. М. Бажин, Кинетика и катализ, **7**, 918 (1966).
55. A. MacIagen, G. Rogers, Proc. Roy. Soc., **A240**, 484 (1957); **A246**, 250 (1958).
56. Ф. Боуден, А. Иоффе, Быстрые реакции в твердых веществах, ИЛ, М., 1962.
57. A. Forty и др., Proc. Roy. Soc., **284**, 1397 (1965).
58. A. Dedman, T. Lewis, Trans. Faraday Soc., **62**, 520 (1966).
59. В. В. Болдырев, А. И. Скорик, ДАН, **156**, 1143 (1964).
60. Р. Смит, Полупроводники, ИЛ, М., 1962.
61. Полупроводники, под ред. Н. Б. Хеннея, ИЛ, М., 1962.
62. R. Kerler и др., Phys. Rev. Letters, **5**, 503 (1960).
63. А. Роуз, Основы теории фотопроводимости, «Мир», М., 1966.
64. А. Ф. Иоффе, Физика полупроводников, Изд. АН СССР, М.—Л., 1957.
65. А. И. Губанов, Теория выпрямляющего действия полупроводников, Физматгиз, М., 1956.
66. Г. Е. Пикус, Основы теории полупроводниковых приборов, «Наука», М., 1965.
67. Б. В. Ерофеев, Сб. Катализ в высшей школе, в. 1, часть 1, Изд. МГУ, М., 1962, стр. 290.
68. Ю. А. Захаров, Г. Г. Савельев, Кинетика и катализ, **7**, 55 (1966).
69. Г. Г. Савельев, Ю. А. Захаров, Изв. вузов, сер. хим. и химич. технол., **7**, 768 (1964).

70. Ю. А. Захаров, Э. С. Курочкин, Г. Г. Савельев, Ю. Н. Руфов, Кинетика и катализ, 7, 425 (1966).
71. В. В. Болдырев, А. Н. Обливанцев и др., ДАН, 166, 891, 1966.
72. В. В. Болдырев, А. А. Кабанов и др., ЖФХ, 41, 1783 (1967).
73. В. Ф. Комаров, А. А. Кабанов, В. Т. Шипатов, Кинетика и катализ, 8, 550 (1967).
74. С. З. Рогинский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 5, 490 (1960).
75. В. В. Болдырев, А. А. Медвинский, Кинетика и катализ, 6, 550 (1965).
76. В. С. Фоменко, Эмиссионные свойства элементов и химических соединений, «Наукова думка», Киев, 1964.
77. V. L. Evans, A. D. Yoffe, Chem. Rev., 56, 515 (1959).
78. И. А. Акимов, ДАН, 128, 691 (1959).
79. B. Klamut, Ann. Univ. M. Curie-Skladowska, A12, 129 (1960).
80. S. Brula, C. Feldmann, J. Appl. Phys., 33, 3 (1962).
81. А. А. Метков, И. А. Акимов, Приборы и техника эксперимента, 1964, № 3, 181.
82. C. R. Growell, R. A. Armstrong, Phys. Rev., 114, 1500 (1959).
83. G. Comsa, Sikkii si cercetari fiz., 10, 163 (1959).
84. Р. Х. Бурштейн и др., ЖФХ, 24, 214 (1950).
85. Л. А. Рудницкий, Н. В. Куликов, ДАН, 162, 617 (1965).
86. В. И. Ляшенко, И. И. Степко, ЖФХ, 29, 401 (1955).
87. Sonoike Sanemi и др., Phys. Soc. Japan, 14, 1664 (1959).
88. С. З. Рогинский, Ю. Н. Руфов, ЖФХ, 38, 2040 (1964).
89. Е. Н. Фигуровская, В. Ф. Киселев, Ф. Ф. Волькенштейн, ДАН, 161, 1142 (1965); 175, 1337 (1967); 180, 408 (1968).
90. Т. Димчев, Л. Сырнев, Док. Болгарской АН, 16, 577 (1963).
91. А. В. Памфилов и др., Укр. хим. ж., 31, 48 (1965).
92. Г. Н. Наджаков, С. И. Балабанов, Физика тв. тела, 7, 1193 (1965).
93. П. Г. Бондарь, Автореферат канд. дисс., Гос. университет, Черновцы, 1964.
94. Л. П. Страхов, Физика тв. тела, 1, 583 (1959).
95. Л. Н. Добрецов, Т. Л. Мацкевич, Ж. техн. физ., 36, 1449 (1966).
96. Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц, Электродинамика сплошных сред, Изд. АН СССР, М., 1957.
97. В. Е. Лашкарев, В. И. Ляшенко, Сборник, посвященный 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, Изд. АН СССР, 1950.
98. А. Ф. Иоффе, ЖТФ, 27, 1153 (1957).
99. Х. Б. Хоконов, С. Н. Задумкин, Сб. Рост и несовершенства металлических кристаллов, «Наукова думка», Киев, 1967, стр. 304.
100. А. П. Максименко, В. И. Твердохлебов, Изв. вузов, сер. физ., 1964, № 1, 84.
101. Ю. А. Павлов, Краткая хим. энциклоп., М., 1964, стр. 20.
102. Е. А. Роде, Изв. Сектора физ.-хим. анализа, т. 19, Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 58.
103. А. Ф. Иоффе, Изв. АН СССР, сер. физ., 1951, № 4, 477.
104. Н. Н. Алмазов, Сб. статей «Физика твердого тела», т. 2, Изд. АН СССР, 1959.
105. В. Пирсон, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 5, 493 (1960).
106. А. И. Губанов, Квантово-электронная теория аморфных полупроводников, Изд. АН СССР, М.—Л., 1963.
107. У. Данлэп, Введение в физику полупроводников, ИЛ, М., 1959.
108. А. В. Иоффе, ЖЭТФ, 15, 721 (1945).
109. L. L. Bircomshaw, B. N. Newman, Proc. Roy. Soc., A227, 232 (1955).
110. S. Gregg, R. Kазоук, J. Chem. Soc. Suppl. Isus, 1, 36 (1949).
111. А. А. Кабанов, А. М. Трубицын, Г. И. Курданов, Тр. ин-та радиоэлектронной техники, 5, 91 (1967).
112. Н. П. Лужная, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 5, 452 (1960).
113. A. Susuki и др., J. Phys. Soc. Japan, 14, 729 (1960).
114. J. Ursi, F. Fuskas, V. Cristea, Rev. roumaine phys., 10, 223 (1965).
115. М. И. Клиггер, ДАН, 142, 1065 (1962); 183, 311 (1968).
116. И. Г. Ланг, Автореферат кандид. диссерт., ЛФТИ, Л., 1964; Физ. тв. тела, 10, 2380 (1968).
117. Т. И. Никитинская, А. Н. Мури, ЖТФ, 25, 1198 (1955).
118. Т. А. Конторова, Там же, 27, 1153 (1957).
119. А. Л. Эфрос, Физ. тв. тела, 9, 1152 (1967); 10, 2844 (1968).
120. К. Хауффе, Реакции в твердых телах и на их поверхности, ч. 1, ИЛ, М., 1962.
121. Д. М. Чижиков, В. П. Счастливый, Селен и селениды, «Наука», М., 1964, стр. 165.
122. Г. А. Ахундов и др., Сб. Вопросы металлургии и физики полупроводников, Изд. АН СССР, 1964, стр. 104.
123. T. W. Lashof, J. Chem. Phys., 11, 196 (1943).
124. M. Rosenberg и др., Phys. Status Solidi, 14, 1 (1966).

125. C. Sabane и др., *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **4**, 187 (1966).
126. Y. Yamashita, T. Kurosawa, *J. Phys. Chem. Solids*, **5**, 34 (1958).
127. K. Reiber, A. Scharman, *Ztschr. Phys.*, **191**, 480 (1966).
128. Б. И. Болтакс, *ЖТФ*, **22**, 892 (1952).
129. П. И. Барановский, В. Е. Лашкарев, *ЖТФ*, **27**, 1161 (1957).
130. I. Cheville, P. Bothorell, *Ann. Chemie*, **8**, 613 (1963).
131. Германи и Хэм, *Приборы для научных исследований*, **1965**, № 11, 28.
132. А. И. Макаревич, Л. Ю. Райнес, *Приборы и техника эксперимента*, **1967**, № 4, 244.
133. F. Maeson, *Phil. Res. Repts.*, **15**, 107 (1960).
134. А. А. Гринберг и др., *ДАН*, **136**, 329 (1961).
135. В. Н. Добровольский, *Укр. хим. ж.*, **5**, 333 (1960); *Физ. тв. тела*, **3**, 2646 (1961).
136. Yasunaga Hutosi, Nakada Ichiroh, *J. Phys. Soc. Japan*, **22**, 338 (1967).
137. Г. И. Сканави, *Физика диэлектриков (область слабых полей)*, ГИТЛ, М., 1960.
138. Н. П. Богородицкий и др., *Теория диэлектриков*, «Энергия», М.—Л., 1965.
139. Ф. Эме, *Диэлектрические измерения (для количественного анализа и для определения химической структуры)*, «Химия», М., 1967.
140. Р. Бьюб, *Фотопроводимость твердых тел*, ИЛ, М., 1962, стр. 496.
141. Г. И. Сканави, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **24**, 124 (1960).
142. К. А. Водопьянов, Г. И. Галибина, Там же, стр. 142.
143. Chand Tung-Sheng, *J. Appl. Phys.*, **39**, 3511 (1968).
144. Do Yves и др., *C. r.*, **261**, 3060 (1965).
145. S. LeMontagher, *Arch. sci.*, **13**, 18 (1960).
146. J. Fermor, A. Kjekshus, *Acta chem. Scand.*, **22**, 836 (1968).
147. В. К. Журавлев, *Физ. тв. тела*, **5**, 2374 (1963).
148. Н. Мотт, Р. Герни, *Электронные процессы в ионных кристаллах*, ИЛ, 1950, стр. 185.
149. J. Borosch, *Acta Phys. Hung.*, **2**, 277 (1952).
150. М. Д. Фок, *Физ. тв. тела*, **5**, 1489 (1963).
151. Я. А. Угай, *Введение в химию полупроводников*, «Высшая школа», М., 1965.
152. П. Миллер, *Сб. Полупроводниковые материалы*, под ред. В. М. Тучкевича, ИЛ, 1954.
153. Ю. А. Сикорский, *Сб. Физика диэлектриков*, Изд. АН СССР, 1958, стр. 85.
154. A. Suzuki, Y. Kotera, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1353 (1962).
155. P. Ellis, P. Hall, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1034 (1968).
156. В. К. Журавлев, *Автореф. кандид. диссерт.*, СО АН СССР, Новосибирск, 1970

Красноярский
государственный
университет