

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

(обзор)

А. А. КАБАНОВ

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии ХТФ)

Изучение механизма твердофазных реакций имеет большое теоретическое и практическое значение, так как многие технически важные реакции протекают с участием твердых веществ [1—3]. Реакции термического разложения встречаются в металлургической промышленности, при получении керамических изделий, в производстве катализаторов для гетерогенного катализа, при синтезе новых полупроводниковых материалов и фосфоров, при производстве ферритов и при разложении взрывчатых веществ. Еще лет 7 назад при рассмотрении твердофазных реакций обращалось внимание главным образом на природу и состав конечных продуктов реакции. Физической же стороне процесса разложения до настоящего времени уделяется недостаточное внимание, хотя актуальность этого очевидна [3—5] и не вызывает сомнений, что это явилось одной из причин того, что до настоящего времени мы не имеем полного представления о механизме процессов, протекающих при разложении даже простейших неорганических соединений.

Систематических работ по использованию электрофизических методов в изучении электронных и ионных процессов, из которых складывается термическое разложение твердых тел, в литературе нет. Имеющиеся же исследования отдельных стадий твердофазных реакций с использованием электрофизических методов не оставляют сомнений в их эффективности. Важнейшими задачами химии твердого тела являются разработка простых и надежных методик исследования элементарных реакций в твердой фазе и использование достижений теории полупроводников и диэлектриков в изучении электронных и ионных стадий подобных реакций. Накопление экспериментальных фактов в этом направлении и их систематизация—основной этап в разработке рекомендаций по направленному изменению скорости твердофазных реакций, выбору методов изменения термостабильности и радиационной стабильности твердых веществ и методов контроля за ходом реакций.

Цель обзора состоит в систематизации результатов исследований термического разложения ионных соединений, в которых привлекались электрофизические свойства объектов изучения.

Исследования с использованием электропроводности

Макдональд и Сандисон [6] применили измерения электропроводности для оценки формы реакционных ядер (зародышей) при разложе-

нии оксалата серебра. Исследование проводилось совместно с исследованием кинетики разложения оксалата серебра. Расчеты предсказывали скачок электропроводности образцов в момент слияния металлических ядер при 10—30% разложения оксалата в случае образования плоских (пластинчатых) ядер. Опытным же путем был зафиксирован скачок около 60% разложения препарата. На основе полученных результатов Макдональд и Сандисон сделали вывод, что при термическом разложении оксалата серебра образуются трехмерные (сферические) ядра серебра.

Белькевич и Осинюк [7] повторили опыты авторов работы [6] и пришли к противоположному выводу. Слияние ядер у них происходило при 17—30% разложения оксалата серебра, что свидетельствовало в пользу образования двухмерных (плоских) зародышей. В статье [6] методика измерения электропроводности и приготовления образцов не описана. Можно лишь догадываться, что опыты проводились на прессованных образцах с непрерывным воздействием постоянного напряжения. Осинюк и Белькевич [7] использовали в опытах спрессованные в форме таблеток образцы с постоянным воздействием напряжения в 1,3 в. На наш взгляд, расхождение результатов работ [6, 7] может быть вызвано как использованием электрического поля различной величины, так и частичным трибохимическим разложением оксалата серебра во время прессования и при предварительном растирании кристаллов. Известно [4, 8], что наложение электрического поля может привести

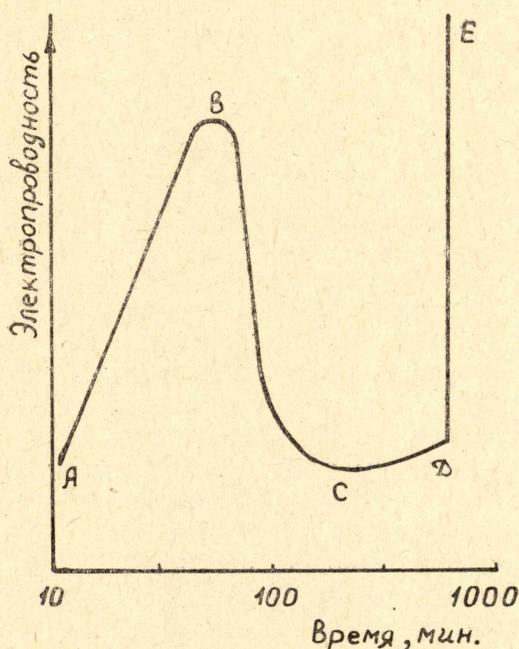


Рис. 1. Результаты В. Гарнера [11, 12] для алюмогидрата лития, полученные при 373°К.

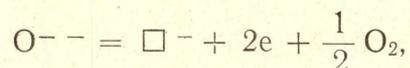
к интенсификации химических реакций, и оксалат серебра имеет склонность к разложению при растирании в ступке [9].

На основе результатов Гриффита [10], который путем структурных исследований разложенных кристаллов оксалата серебра обнаружил слоистое строение зародышей новой фазы, более вероятным представляется образование плоских зародышей при разложении $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Гарнером [11, 12] измерения электропроводности использованы в изучении периода разложения алюмогидрида лития, разлагающегося при температурах выше 100°C до гидрида лития, алюминия и водорода. По их данным, алюмогидрид лития — хороший полупроводник, и при температуре разложения изменение электропроводности проходит через максимум (рис. 1). Участок АВ объясняется авторами увеличением концентрации F' -центров (доноров электронов), которые могут образоваться при разложении алюмогидрида лития и за счет потери поверхностью кристаллов атомов водорода.

F' -центры диффундируют в решетку кристалла, повышая проводимость. Предполагается, что зародыши новой фазы при разложении алюмогидрида лития образуются из F' -центров при их ассоциации вдоль дислокаций и внутренних поверхностей. Уменьшением концентрации F' -центров объясняется снижение электропроводности на участке ВС. Скачок электропроводности (ДЕ) связывается со слиянием ядер алюминия в непрерывную цепочку между электродами. Но подобные аномалии в электропроводности могут иметь место также при наличии в образце влаги и при модификационных переходах [13—16], на что авторами работ [11—12] не обращалось внимания.

Вайденталер [17] использовал результаты измерения электропроводности для изучения термического разложения закиси серебра. Он ожидал пропорциональности между степенью разложения закиси серебра и ее электропроводностью, считая, что при разложении идет процесс



где \square^{-} — анионная вакансия.

В результате реакции I будет увеличиваться концентрация свободных электронов, и, если закись серебра — полупроводник n -типа, то пропорционально разложению будет возрастать электропроводность. По данным Вайденталера [18], поверхность закиси серебра покрыта слоем Ag_2O_3 и благодаря этому закись серебра является полупроводником n -типа. Здесь полезно отметить, что по литературным данным [19] закись серебра относится к полупроводникам p -типа. Вайденталер [17] проводил опыты на прессованных образцах закиси серебра и получил увеличение электропроводности со степенью разложения. Этот факт он считал доказательством того, что при разложении закиси серебра, сопровождающемся образованием ядер серебра, имеет место только процесс I. Но результаты Вайденталера относятся к твердому раствору $Ag_2O + Ag_2O_3$ и не могут быть распространены на другие образцы закиси серебра. По данным Гарнера и Ривса [20], которые измеряли электропроводность закиси серебра во время термолиза «равновесных» (прокаленных в кислороде) образцов, сопротивление закиси серебра не изменялось, а энергия активации термолиза равна 45,6—56,2 ккал/моль. По данным Вайденталера [17], энергия активации термического разложения закиси серебра равняется 8 ккал/моль.

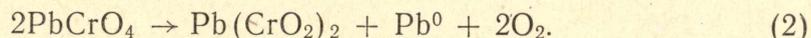
В работах Болдырева и Захарова [3, 21] изучалось влияние навесных ионных дефектов на кинетику термического разложения ряда ионных соединений, являющихся ионными проводниками (оксалаты, азиды, карбонаты и др.). Результаты исследования электропроводности использованы для оценки типа дефектности структуры ионных кристаллов и служили одним из методов регистрации образования твердых растворов при введении иновалентных примесей. Образование твердых

растворов замещения в ионных проводниках сопровождается характерными V-образными кривыми в относительной зависимости электропроводности от концентрации примеси при постоянной температуре.

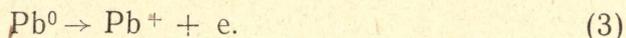
Авторами показано, в частности, что электропроводность оксалата серебра осуществляется междуузельными катионами. Это подтверждалось снижением электропроводности при допировании оксалата серебра ионами двухвалентного кадмия (до 5 моль%), снижающими концентрацию междуузельных катионов. В параллельных опытах по термическому разложению было обнаружено снижение скорости термоллиза при введении этих добавок в аналогичной концентрации. Энергия активации электропроводности и термического разложения оксалата серебра от введения ионов двухвалентного кадмия в концентрации до 5 моль% не изменялась. Полученные результаты служили подтверждением предположения об образовании и росте реакционных ядер в оксалате серебра за счет электронов междуузельными катионами и их ассоциации.

Макларен [4] при изучении инициирования взрыва кристаллов постоянным электрическим полем при комнатной температуре обнаружил падение сопротивления кристаллов перед взрывом на 10 порядков (с 10^{14} до 10^4 ом). Резкое падение сопротивления не связывается с дендритами из серебра. На основе полученных результатов Макларен сделал вывод, что падение сопротивления кристаллов азидов серебра и их взрыв обусловлены интенсификацией электрическим полем (выше 250 в/см) электронных процессов в азиде серебра. Это, по его мнению, приводит к частичному разложению азидов серебра и тепловому взрыву за счет энергии, выделяющейся при распаде радикалов N^0_3 . Полученные результаты весьма интересны как в отношении методики последующих электрофизических исследований, так и в возможности инициирования взрывов электрическим полем. Но Макларен в обсуждении своих результатов считал азид серебра электронным проводником, что не согласуется с опытами Янга [14], который доказал, что неразложенный азид серебра — ионный (катионный) проводник.

Ласхоф [22] измерением чисел переноса, термоЭ.Д.С. и зависимости электропроводности от температуры и давления кислорода пришел к выводу, что хромат свинца — электронный полупроводник, хотя его сопротивление при комнатной температуре более 10^9 ом см. По мнению автора, это указывает на разложение хромата свинца по уравнению.



Ласхоф считает, что донорами электронов в хромате свинца являются реакционные ядра свинца, которые диссоциируют на ионы и электроны



На наш взгляд, такое объяснение механизма проводимости в хромате свинца недостаточно, так как электронная проводимость может быть обусловлена также перемещением поляронов малого радиуса по анионной подрешетке подобно титанату бария, кобальтату лантана и манганитам [24—28].

Янг [14] исследовал электронные и ионные процессы в чистом и частично разложенном азиде серебра путем измерения различных оптических и электрофизических характеристик. Из результатов измерения темновой проводимости автор сделал следующие выводы:

1. Порошкообразный препарат, особенно в прессованных образцах, при нагреве выше 135°C спекается без разложения. Спеченные

образцы азида серебра имеют более высокую проводимость, чем прессованные. Неразложенный и незасвеченный свежеприготовленный азид серебра не имеет ни фотопроводимости, ни э.д.с. Холла. Из этих результатов сделан вывод, что азид серебра является ионным проводником, а аналогичные образцы Макларена [29], где была обнаружена фотопроводимость, по всей вероятности, были частично разложены за счет засветки или естественного старения.

2. Азид серебра после частичного разложения приобретает электронную проводимость, что следует из наличия эффекта Холла и фотопроводимости. Электронная проводимость в азиде серебра объясняется образованием коллоидных частичек (ядер) серебра, которые являются донорами электронов.

3. Электронная проводимость особенно четко проявляется в частично разложенных прессованных образцах, а в спеченных — она подавляется катионной проводимостью. Утверждается, что с увеличением плотности образцов (после спекания, например) условия для проявления ионной проводимости более благоприятные, а на электронной проводимости этот фактор практически не сказывается. В качестве подтверждения этого вывода приводятся известные случаи для иодида серебра и хлорида серебра. При полиморфном переходе около 145°C ионная электропроводность монокристаллов иодида серебра увеличивается на 3 порядка, а у поликристаллического иодида серебра скачок электропроводности наблюдается лишь в случае предварительного спекания образца при 350°C . Далее, увеличение электронной составляющей электропроводности монокристаллов хлорида серебра во время и после фотолиза ультрафиолетовыми лучами наблюдается и у прессованных образцов. Но имеются противоположные примеры. Так, в работе [30] сделан вывод, что монокристаллы бромида серебра являются электронными проводниками, а поликристаллы проявляют преимущественно ионную проводимость. Диффузия различных ионов в форме изотопов происходит более интенсивно в поликристаллы закиси меди, чем в монокристаллы [31].

4. В области полиморфного перехода в азиде серебра при 190°C Янг обнаружил скачок электропроводности, имеющий различный характер у образцов в виде порошка, насыпанного между металлическими блоками (рис. 2), и в виде прессованных таблеток (рис. 3), что согласуется

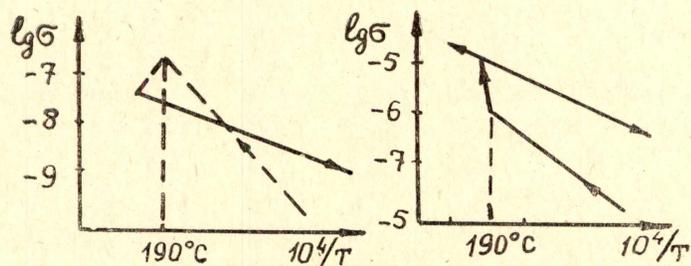


Рис. 2 и 3. Результаты Янга [14] для азида серебра

с его остальными выводами (п.п. 1—3). Температурная зависимость электропроводности в форме зет-образной кривой обнаружена также у монокристаллов нитрата калия и нитрита натрия [16] при полиморфных переходах, что интересно было бы проверить у поликристаллов. Значение работы Янга [14] заключается, прежде всего, в методическом отношении. Автор на азиде серебра показал, что к выбору методики электрофизиче-

ских исследований термического разложения необходимо подходить с большой осторожностью, чтобы не сделать ошибочных выводов при оценке роли электронных и ионных процессов в элементарных стадиях термического разложения.

Торкар с соавторами [32] использовал результаты исследования электропроводности в обсуждении механизма термолиза азиды натрия. При нагревании азиды натрия с постоянной скоростью было обнаружено несколько перегибов в функциональной зависимости логарифма электропроводности от величины, обратной абсолютной температуре. Авторы предположили, что низкотемпературный участок кривой электропроводности обусловлен катионной проводимостью по вакансиям, а высокотемпературная область с большой энергией активации обусловлена катионной электропроводностью по междоузлиям. В высокотемпературной области при разложении азиды натрия происходит некоторое уменьшение электропроводности, что связывается с расходом части междоузельных ионов в процессе разложения. Дальнейшее разложение приводит к увеличению удельной электропроводности за счет смыкания реакционных ядер (зародышей новой фазы). При измерении в вакууме после подъема электропроводности происходит полное смыкание ядер и электропроводность в определенном интервале температур не зависит от температуры, а затем происходит провал. При измерении на воздухе после уменьшения температурного коэффициента электропроводности энергия активации становится такой, как до ядрообразования, что объясняется разрушением ядер на поверхности. Эти данные использованы для подтверждения механизма ядрообразования и роста ядер по Мотту, то есть с попеременным захватом электронов и междоузельных ионов зародышами новой фазы.

Таким образом, использование электропроводности оказалось весьма полезным при исследовании механизма термического разложения целого ряда твердых ионных соединений. Из обзора работ видно, что наиболее подробные исследования выполнены на твердых электролитах, а на полупроводниковых материалах с ионной структурой работ мало, хотя их изучение не менее важно для получения, например, термическим разложением катализаторов химических реакций, кристаллофосфоров и полупроводников.

Применение исследований фотопроводимости

Макларен и Роджерс [29] нашли в неразложившемся азиде серебра фотопроводимость в области длинноволновой границы собственного поглощения. У частично разложившихся образцов максимум фотопроводимости сдвигается в длинноволновую область, что связывается с фотоэффектом из реакционных ядер. Авторы по наличию в азиде серебра и свинца фотопроводимости при температурах разложения пришли к выводу, что первым этапом их разложения является переход электрона в зону проводимости с последующим захватом его междоузельным катионом, что создает условия для экзотермического распада радикала N°_3 .

В свете полученных результатов, указывается на возможность изучения ядрообразования азидов по измерениям фотопроводимости и на возможность объяснения причин автокаталитического влияния твердого продукта разложения азидов. В связи с предполагаемым механизмом разложения азиды серебра, предсказано каталитическое влияние добавок-акцепторов электронов, что было подтверждено Митчелом [4]. Янг [14] путем тщательных измерений показал, что в свежеприготовленном

азиде серебра фотопроводимость отсутствует и проявляется лишь при частичном разложении препарата. Он предположил, что все образцы Макларена были частично разложены засвечиванием или за счет естественного старения.

Форти с соавторами [33] о процессах ядрообразования при термическом разложении иодида свинца судил по изменению фотопроводимости частично разложенных образцов. У иодида свинца в момент образования реакционных ядер происходит уменьшение фотопроводимости, что связывается с акцепторными свойствами ядер из атомов свинца. Выяснено, что процесс образования зародышей свинца в иодиде свинца протекает очень быстро при 180°C за счет ассоциации F -центров или анионных вакансий со свободными электронами. Наличие фотопроводимости объяснено диссоциацией экситонов с образованием свободного электрона и дырки. Две положительных дырки при реагировании дают молекулу иода, являющегося вторым продуктом иодида свинца. Образование зародышей свинца может происходить также за счет улавливания междоузельными катионами свободных электронов. Стабильные реакционные ядра могут образовываться из четырех атомов свинца.

Дидман и Льюис [34] исследовали фотопроводимость азид свинца с целью выявления корреляции электрофизических свойств с кинетикой разложения азид свинца. Выяснено, что результаты измерения темновой проводимости и фотопроводимости на поли- и монокристаллах азид свинца не совпадают. Тепловая обработка увеличивала темновую электропроводность и фотопроводимость, что может быть обусловлено частичным разложением препарата. Наличие фототока объяснено диссоциацией экситонов с образованием свободных электронов. Энергия диссоциации экситонов вычислена из температурной зависимости фотопроводимости. Увеличение фотопроводимости в частично разложенном кристалле объясняется изменением подвижности электронов.

Болдырев и Скорик [35] исследовали фото- и гамма-проводимость азидов серебра и бария в условиях их термического разложения. При разложении азид бария обнаружено заметное увеличение электропроводности при облучении образцов рентгеновскими лучами с мощностью дозы 110 рад/мин . В процессе разложения азид 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 азид бария, скорость разложения которого увеличивается во время разложения при облучении рентгеновскими лучами. Лимитирующей стадией термического разложения азид бария, на основе полученных результатов, считается возбуждение электрона в анионе в зону проводимости. Для азид серебра не обнаружено изменения скорости термического разложения в момент разложения. Из этого факта сделан вывод, что у азид серебра перевод электронов в зону проводимости не является лимитирующей стадией разложения.

Захаров и Савельев [21, 36] по отсутствию фотопроводимости в сульфите и оксалате серебра пришли к выводу, что термическое разложение этих веществ проходит с возбуждением электронов из валентной зоны на экситонные уровни, а не в зону проводимости. Эти опыты служили также одним из доказательств принадлежности сульфита и оксалата

серебра к ионным проводникам. Измерения фотопроводимости проводились на прессованных образцах. Фотопроводимость, как и эффект Холла, несомненно [37, 38], являются наиболее точными и однозначными методами регистрации в ионных соединениях электронной проводимости, но равенство нулю этих эффектов еще не служит доказательством отсутствия в материале значительной (а зачастую преобладающей) электронной или дырочной проводимости [38]. Это обусловлено зависимостью фотопроводимости и Э.Д.С. Холла [38] от подвижности носителей заряда, что ограничивает возможности современной аппаратуры и методик измерения этих характеристик. В работе [39] приводится значение подвижности электронов (дырок) в $0,04 \text{ см/в сек}$, как соответствующее пределу чувствительности современных холловских установок.

Таким образом, выводы об экситонном механизме начальной стадии термического разложения ионных соединений только по отсутствию фотопроводимости и эффекта Холла делать нельзя без привлечения дополнительных исследований, например, чисел переноса, термоэ.д.с. и изменений электропроводности в атмосфере кислорода.

Привлечение контактных явлений для изучения твердофазных реакций

С недавнего времени [40—43] в обсуждении механизма катализа и автокатализа твердофазных реакций стали привлекаться электронные эффекты на контакте металл-полупроводник и между полупроводниками [37, 44, 45]. С точки зрения контактных явлений электронный механизм катализа и автокатализа в топохимических реакциях сводится к переходу электронов в материал с большей работой выхода. Например, если свободные электроны оказывают тормозящее влияние на скорость распада ионного кристалла, то удаление их из реакционной зоны контактным электрическим полем должно привести к увеличению скорости термического разложения ионного соединения.

В этом случае работа выхода электронов из добавки или продукта разложения должна быть выше, чем у разлагаемого вещества. Эффективность действия добавки будет определяться толщиной слоя разлагаемого вещества, обедненного электронами за счет контактного поля. Более подробно механизм электронного катализа твердофазных реакций разобран в работе [43].

Б. В. Ерофеев [40] впервые использовал в обсуждении механизма твердофазных реакций электронные эффекты на контакте металл-полупроводник. На основе предположения о тормозящей роли свободных электронов автор пришел к выводу, что скорость термического разложения азидов двухвалентных металлов будет увеличиваться с увеличением контактной разности потенциалов между металлом (продуктом разложения) и азидом. Ерофеев считал, что у твердых веществ с одинаковым анионом и близкими по структуре электронной оболочки катионами, работа выхода электронов будет одинаковой и скорость термолиза должна увеличиваться симбатно с работой выхода из металла-продукта разложения. В качестве примера автор использовал азиды бария, стронция и кальция. Сама гипотеза механизма автокатализа (акцепторный электронный катализ) вполне реальна для азидов [3—5], но использованные для этого доказательства малоубедительны. Во-первых, нет оснований из сделанных предположений ожидать равенства работ выхода электронов у азидов бария, стронция и кальция, имеющих различные кристаллические решетки [46]. Для этого нужны прямые опыты по работе выхода электронов из взятых азидов в условиях разложения, которых нет у автора работы [40]. Далее, допуская даже равенство работ выхода для

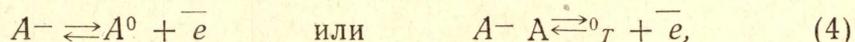
азидов, необходимо использовать данные по работе выхода электронов из металлов-продуктов термолитза азидов с учетом не только условий разложения (автор приводит данные по работе выхода электронов без указания температуры), но и формы выделения металла в продукты разложения. Наиболее вероятно [14, 29] выделение металла в коллоидной форме с размером зерен менее 100 Å. Например, при разложении оксалата серебра [47] конечный размер зародышей серебра составляет 20—50 Å. А известно [48], что, начиная со 100 Å, работа выхода электронов твердых тел экспоненциально увеличивается с уменьшением размера частиц, приближаясь к потенциалу ионизации соответствующего элемента. Таким образом, доказательства, использованные Ерофеевым в подтверждение предполагаемого механизма электронного автокатализа в азидах бария, стронция и кальция недостаточно строги, и заслуга Ерофеева состоит в том, что он первый обратил внимание на важную роль контактных полей в твердофазном катализе.

Савельев и Захаров [41] использовали электронные эффекты на границе оксалат серебра-ионный полупроводник при обсуждении механизма термолитза оксалата серебра с добавками окислов никеля и цинка. Авторами обнаружена симбатная зависимость между скоростью термолитза оксалата серебра и работой выхода электронов из добавок. Обращено внимание на необходимость обеспечения плотного контакта между добавкой и разлагаемым веществом для большей вероятности проявления электронного катализа. Плотного контакта авторы достигали введением добавки в ходе кристаллизации оксалата серебра. Показано, что в случае добавки окиси никеля ускорение термолитза от простого перемешивания компонентов реакции гораздо меньше.

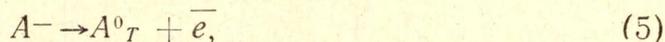
Обнаружена корреляция скорости разложения перманганата калия, перхлората аммония и хлората калия с работой выхода целого ряда окислов в известных литературных данных. Из этих фактов сделан вывод об ускорении термолитза для всех четырех препаратов при добавлении полупроводников-акцепторов электронов. К недостаткам работы [41] относится (как и у Ерофеева) невнимание к возможному изменению работы выхода электронов из компонентов реакции в условиях разложения и использование для сравнения работ выхода литературных данных, полученных разными методами, так как такое сравнение делать нельзя [49, 50].

В другой работе [43] Захаров и Савельев дали более подробный анализ электронного механизма катализа в твердофазных реакциях термического разложения с учетом возможных стадий, лимитирующих процесс распада ионных кристаллов. Анализ проводился на основе схемы термического разложения, включающей следующие электронные стадии:

1. Отрыв электрона от аниона с образованием свободного электрона и дырки по схеме

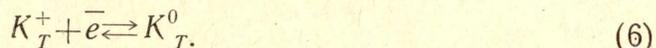


а если реакция необратима, то

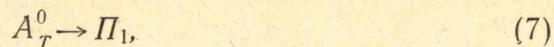


где индекс t относится к особому состоянию иона на поверхности в дефектном узле решетки или вблизи него.

2. Улавливание электрона катионным узлом



3. Образование конечных продуктов разложения P_1 и P_2 по реакциям



Авторы считали, что при введении в разлагаемое вещество добавок-акцепторов электронов скорость термоллиза будет возрастать лишь в случае лимитирования процесса разложения стадиями 4 и 7, а замедляться в случае лимитирования твердофазных реакций стадиями 6 и 8. При введении добавок-доноров электронов следует ожидать увеличения скорости термоллиза при лимитировании распада стадиями 6 и 8 и замедления — в случае лимитирования термоллиза элементарной стадией 7. Предполагается, что контактные электрические поля не будут оказывать никакого влияния на скорость термоллиза, если процесс разложения лимитируется стадией 4 с образованием экситона, а не свободного электрона.

В кратком сообщении [51] Захаровым с соавторами отмечается симбатная зависимость скорости термоллиза азидов, оксалата и нитрита серебра, азидов бария и меди с работой выхода электронов из гетерофазных добавок. Замечено изменение энергии активации процесса термоллиза при введении добавок-катализаторов разложения. Вновь высказана точка зрения о решающей роли контактных электрических полей в катализе твердофазных реакций термического разложения ионных соединений полупроводниковыми добавками. На основе экспериментальных данных предполагается, что в случае разложения сульфата серебра изменение концентрации электронов в реакционной зоне не оказывает влияния на скорость разложения сульфата серебра.

В работе [52] Захаровым уже особо оговаривается, что каталитическая активность добавок четко коррелирует с работой выхода электронов из полупроводников, измеренной в условиях, соответствующих условиям разложения препарата.

Болдырев с соавторами [42] для подтверждения выдвинутого предположения о наличии в перманганате калия электронного акцепторного автокатализа двуокисью марганца использовали предварительные измерения работы выхода электронов из перманганата калия и двуокиси марганца, проведенные при комнатной температуре методом вибрирующего конденсатора. Работа выхода электронов из двуокиси марганца получена, равной 5,48 эв и 4,76 эв для перманганата калия. Следовательно, электронный акцепторный катализ вполне возможен. Но такое доказательство актокаталитического влияния двуокиси марганца при термоллизе перманганата калия вызывает ряд возражений. Например, оценка направления электронных переходов на границе $KMnO_4 - MnO_2$ проведена на основе измерений работы выхода электронов в условиях, далеких от условий разложения перманганата калия. Далее, в опытах использовалась двуокись марганца неизвестной модификации и не определялась модификация двуокиси марганца в продуктах разложения перманганата калия.

Известно [53], что двуокись марганца имеет две стойкие модификации (β и γ), отличающиеся по электрофизическим свойствам и каталитической активности [54]. Кроме того, двуокись марганца может существовать в аморфной форме [53]. Таким образом, в опытах авторов работы [42] необходимо было использовать двуокись марганца, выделенную из продуктов разложения перманганата калия и проводить сравнение ра-

боты выхода электронов из перманганата калия и двуокиси марганца в условиях, близких к разложению.

У аморфного продукта разложения в случае электронного катализа большая возможность привести к ускорению термоллиза за счет большей работы выхода электрона, чем у кристаллов аналогичного химического соединения. Известно [37, 44, 45], что работа выхода электрона из кристалла складывается из двух составляющих:

$$\varphi = W + \frac{\Delta E}{2}, \quad (9)$$

где

W — работа сил электрического изображения,
 ΔE — ширина запрещенной зоны полупроводника.

При переходе ионного соединения в аморфное состояние за счет уменьшения плотности, как правило, увеличивается ширина запрещенной зоны [37, 55]. Так как ожидать изменения работы сил электрического изображения нет оснований [37, 44, 56, 57] при сохранении ближнего порядка в расположении атомов (ионов), то работа выхода электронов при переходе в аморфное состояние должна увеличиваться. Например, иод, известный как полупроводник [58], имеет $\varphi = 2,8$ эв при ромбической решетке; 5,4 эв — при моноклинной решетке и 6,8 эв — в аморфном состоянии [59]. На рис. 4 представлены зонные схемы различных

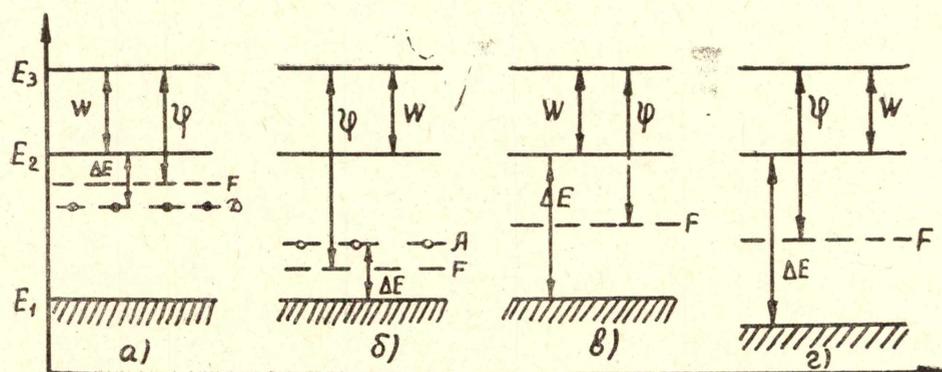


Рис. 4. Зонные схемы полупроводников: E_1 — верхний уровень валентной зоны, E_2 — нижний уровень зоны проводимости, E_3 — уровень электрона в вакууме, F — уровень Ферми, A — акцепторные уровни, D — донорные уровни; а — полупроводник n -типа, б — полупроводник p -типа, в — собственный полупроводник, г — аморфный полупроводник

типов полупроводников, которые наглядно поясняют отличие их работ выхода [37, 38, 60, 59]. Интересно еще отметить, что аморфные полупроводники не проявляют примесной проводимости [55], хотя обладают способностью образовывать с примесями твердые растворы.

Таким образом, исследование контактных электрических полей в условиях разложения необходимо для доказательства наличия электронного катализа при распаде твердых ионных соединений с гетерофазными добавками.

Использование в топохимии диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь

В работе [61] по низкочастотной диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{ст}$) и $\text{tg} \delta$ оценивался полиморфный переход в прессованных об-

разцах нитрата калия при 129° С. При этой температуре обнаружен резкий скачок $\epsilon_{ст}$ (в 2,72 раза) и тангенса угла диэлектрических потерь (в 136 раз). В литературе [16] было уже известно, что у монокристаллов нитрата калия при 129° С электропроводность скачком увеличивается примерно в 100 раз. Поэтому сопоставление различных электрофизических характеристик облегчает раскрытие механизма полиморфных переходов, которые могут быть одной из стадий термического разложения ионных кристаллов.

Замеченное в работе [61] увеличение $\epsilon_{ст}$ связано, очевидно, [62], с увеличением коэффициента упругой ионной поляризуемости (α_i) за счет снижения квазиупругой связи ионов в решетке при резком увеличении подвижности носителей заряда [63] во время полиморфного перехода и снижения плотности кристалла. Увеличение $\text{tg}\delta$, вероятнее всего, связано с увеличением потерь энергии за счет сквозной проводимости [62], что согласуется с увеличением электропроводности примерно во столько же раз. Таким образом, привлечение $\epsilon_{ст}$ и $\text{tg}\delta$ в исследовании ионных процессов при твердофазных реакциях может оказаться весьма полезным дополнением к результатам измерений электропроводности.

В работах [4, 27, 29, 34] при вычислении оптической (ΔE_0) и термической (ΔE_T) энергий возбуждения электронов в зону проводимости использованы низкочастотная и высокочастотная (ϵ_∞) диэлектрические проницаемости. При этом применено соотношение Мотта [64]

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta E_T} = \frac{\epsilon_{ст}}{\epsilon_\infty} \quad (10)$$

Болдыревым и Медвинским [65] уже отмечалось, что формула Мотта, выведенная из грубых предпосылок без строгого теоретического обоснования, не может использоваться для подобных расчетов. В дополнение к уже высказанным в работе [65] критическим замечаниям в адрес формулы Мотта можно добавить некоторые факты из физики твердого тела (табл. 1). В полупроводниках с ковалентной связью $\Delta E_0 = \Delta E_T$ [37, 38]. Для ионных соединений со значительной электронной проводимостью эти величины также близки. В табл. 1 представлены ионные фотопроводники. ΔE_0 вычислена авторами работ [38, 58, 67, 68] по максимуму фотопроводности и длинноволновой границе оптического поглощения (λ_g) по формуле

$$\Delta E_0 = \frac{1,234 \cdot 10^4}{\lambda_g}, \text{ эв.} \quad (11)$$

где λ_g в $\mu\text{м}$

Таблица 1

Экспериментальная проверка формулы Мотта

Полупроводник	$i, \%$	$\epsilon_{ст}$ [38, 64]	ϵ_∞ [38, 64]	$\Delta E_0, \text{Эв}$	ΔE_T ΔE_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta E_T}$	$\frac{\epsilon_{ст}}{\epsilon_\infty}$
KCl (F)	84	4,68	2,13	2,35	2,06	1,14	2,20
NaCl (F)	82	5,62	2,25	2,67	2,66	1,00	2,52
KBr (F)	81	4,78	2,33	1,97	1,99	0,99	2,05
ZnO	62	12,00	3,88	3,30	1,42—	2,32	3,09
					2,00	1,66	
BaO	81	34,00	4,00	4,80	2,07	2,32	8,50
ZnS	46	8,30	5,07	3,90	3,20	1,22	1,63
CdS	44	11,60	5,90	2,40	2,40	1,00	1,96

Ионность химической связи (i) вычислена Бацановым [68], ΔE_T рассчитана авторами работ [38, 58, 67—70] по температурной зависимости электропроводности в области собственной электронной проводимости (кроме галоидов) по формуле [67]

$$\Delta E_T = -3,97 \frac{\lg \sigma_1 - \lg \sigma_2}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) 10^4}, \text{ эВ} \quad (12)$$

В щелочногалоидных кристаллах электронная проводимость и соответствующая ей полоса поглощения обусловлены F -центрами [61]. Сикорский [71] показал, что поляризуемость F -центра в хлористом натрии столь мала, что изменением $\epsilon_{ст}$, вызванным окрашиванием, можно пренебречь, так как в лучшем случае оно не превышает $\pm 0,02$, а в случае окрашивания рентгеновскими лучами равно $\pm 0,001$. Таким образом, результаты по типичным ионным фотопроводникам (табл. 1) не подтверждают формулы Мотта. Расчет же энергии активации термического разложения термолиза по ΔE_0 с использованием формулы Мотта имеет еще меньше оснований.

Захаровым с соавторами [72] обнаружены аномалии в изотермах $\epsilon_{ст}$ и $\text{tg} \delta$ оксалата серебра с добавками ионов свинца и кадмия. Подобные зависимости обнаружены также нами для азидата серебра с добавками ионов CO_3^{--} и Pb^{++} [73]. Исследования в этой области могут дать дополнительный электрофизический метод оценки образования твердых растворов, что необходимо при изучении механизма реакций в твердой фазе, где метод иновалентных гомофазных добавок широко используется в связи с возможностью создания определенного типа дефектов в ионных кристаллах [3, 21].

Из-за малочисленности экспериментальных результатов по использованию $\epsilon_{ст}$ и $\text{tg} \delta$ в топохимических исследованиях трудно пока оценить возможности использования этих характеристик в раскрытии механизма термического разложения ионных кристаллов. Можно лишь предположить, что привлечение этих характеристик в исследовании термического разложения может содействовать более глубокому пониманию ионных процессов в кристалле и даст возможность следить за их изменением во время разложения твердых ионных соединений.

Перспективность применения термоэ.д.с. в изучении топохимических реакций

До настоящего времени хорошо изученное явление термоэ.д.с. почти не используется при исследовании механизма твердофазных реакций, хотя методика измерения термоэ.д.с. несложна. Самый простейший анализ известных экспериментальных результатов по термоэ.д.с. ионных кристаллов позволяет выделить круг существенных для топохимии вопросов, которые можно решить исследованием термоэ.д.с.

1. Регистрация образования твердых растворов в полупроводниках с ионной кристаллической решеткой по аномалиям в изотермах дифференциальной термоэ.д.с. [74, 79].

2. Отличие в полупроводниках электронной проводимости от дырочной по знаку термоэ.д.с. [37, 38]. По термоэ.д.с. можно оценить тип проводимости даже в том случае, когда невозможно уловить эффект Холла и фотоэлектрические эффекты (например, в случае электронной проводимости в форме поляронов малого радиуса) [38, 76—78].

3. Отличие ионной проводимости по междоузлиям от проводимости

по вакансиям по знаку термоэ.д.с. в твердых электролитах, так как эти типы проводимости находятся в таком же отношении, как электроны и дырки в полупроводниках [79].

4. Расчет по дифференциальной термоэ.д.с. энергии активации электропроводности (E_{σ}) в области собственной ионной проводимости [80, 81] по формуле

$$E_{\sigma} = \alpha_T T, \text{ эв}, \quad (13)$$

где

α_T — дифференциальная термоэ.д.с. в в/град,
 T — температура в °К.

5. Расчет концентрации электронов (n) дырок (p) при определенных температурах, что позволяет проследить за их изменением при разложении ионных соединений. Это лучше всего производить по формуле Писаренко [37, 82], которую при преобладании одного типа проводимости для ионных полупроводников можно записать в виде

$$\lg(n_1 p) = 57,28 - 1,5 \lg m_{n,p}^* + 1,5 \lg T - 5,03 \cdot 10^3 / \alpha_T, \quad (14)$$

где

n и p — концентрация носителей, см^3 ,
 $m_{n,p}^* = \text{const} \cdot m_0$ — эффективная масса электрона или дырки, Γ ,
 m_0 — масса покоящегося электрона, Γ ; α_T , в/град; T , °К.

Конторовой [82] показано, что формулу Писаренко можно применять до концентрации 10^{20} см^{-3} при 300° К . При этом для $n < 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ погрешность вычислений менее $\pm 0,64\%$, а $n = 10^{20} \text{ см}^{-3}$ погрешность составляет $\pm 10\%$. Концентрация свободных электронов (дырок) в полупроводниках изменяется в пределах $10^{10} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$. [83]. В расчетах концентрации носителей заряда по формуле (14) эффективную массу обычно приравнивают к массе покоящегося электрона [84—86]. Но в области примесной проводимости ионных полупроводников ее можно оценивать и более точно по диэлектрической проницаемости [37, 58, 67]

$$\Delta E_{\Pi} = \frac{13,5}{\epsilon_{\text{ст}}^2} \cdot \frac{m^*}{m_0} \text{ эв}, \quad (15)$$

где ΔE_{Π} — энергия ионизации примесных уровней.

При $\epsilon_{\text{ст}} \geq 10$ волновые функции электронов охватывают несколько постоянных решетки [37], что дает возможность оценивать поляризацию электронами проводимости близлежащих участков по макрохарактеристике — низкочастотной диэлектрической проницаемости.

Эффект термоэ.д.с. имеет один существенный «недостаток»: (в отличие от эффекта Холла и фотопроводимости) в анализе электронных и ионных процессов он может быть вызван любым типом носителей зарядов. Но и в случае смешанной (электронно-ионной) проводимости, привлекая результаты исследования чисел переноса (методом Тубандта [80]) и электропроводности, можно решить вопрос о типе проводимости и производить после этого необходимые расчеты. Ионная термоэ.д.с. из-за чрезвычайно низкой подвижности ионов проявляется обычно в области собственной проводимости, где концентрация ионов, принимающих участие в проводимости, и их подвижность становятся достаточными для получения заметного термоэлектрического тока. Об этом говорят известные экспериментальные результаты (которых, правда, очень мало) по термоэ.д.с. хлористого натрия [81], хлорида и бромиды серебра [87].

Результаты термоэлектрических измерений Рейнгольда [87] для сульфита, селенида и таллурида серебра, относимые к ионной термоэ.д.с., вызывают сомнение, так как эти материалы известны как полупроводники [38, 79, 88, 89].

По формуле (13) можно оценивать наличие собственной ионной проводимости по соотношению энергии активации электропроводности к величине дифференциальной термоэ.д.с. Например, по данным работы [87] для бромида серебра при $127^\circ - 327^\circ \text{C}$ $\alpha_T = 0,6 \text{ мв/град}$ и лежит в области собственной проводимости [80] с $E_\sigma = 0,78 - 0,89 \text{ эв}$ [80, 90]. По формуле (13) получаем значение $E_\sigma = 0,84 - 0,6 \text{ эв}$, что согласуется с результатами, полученными по электропроводности.

Из исследований термического разложения твердых ионных соединений с использованием термоэ.д.с. можно указать лишь на работу Янга [14], который, кроме термоэ.д.с., привлек для раскрытия механизма разложения азида серебра результаты исследования спектров поглощения и отражения, измерения эффекта Холла, темновой электропроводности и фотопроводимости. С помощью термоэ.д.с., предполагалось подтвердить выводы и предположения, сделанные автором из других электрофизических исследований. Термоэ.д.с. измерялась при разности температур на контактах $2-3^\circ \text{C}$, на прессованных образцах, в атмосфере кислорода и азота. Образцы зажимались между двумя металлическими блоками давлением 1 кг/см^2 . Автор исследовал зависимость дифференциальной термоэ.д.с. от средней температуры образца. Исследовались образцы: спрессованные и спеченные, предварительно растертые и без растирания, а также частично разложенные.

На рис. 5 приведена одна из кривых для частично разложенного до 1% азида серебра и после этого сильно растертого в ступке перед прессованием. Участок *ab* объясняется доминированием электронов в электропроводности азида серебра. При спекании частичек выше 135°C катионная проводимость начинает вытеснять электронную (участок *bc*). При полиморфном переходе межгранулярный контакт нарушается от уменьшения объема при переходе в высокотемпературную форму. Вклад электронов в суммарную электропроводность при этом снова возрастает и термоэ.д.с. снижается, переходит через ноль и дает резкий пик при температуре полиморфного перехода.

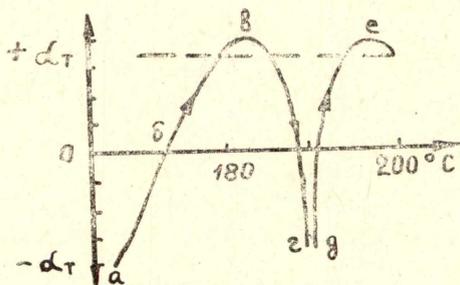


Рис. 5. Зависимость термоэ.д.с. от температуры для азида серебра по данным Янга [14]

Далее снова происходит спекание частичек азида и в электропроводности начинают доминировать катионы (участок *de*). Такое объяснение функциональной зависимости, приведенной на рис. 5, подтверждает сделанные автором выводы по другим измерениям. В методике, примененной Янгом для измерения дифференциальной термоэ.д.с., есть серьезный недостаток — использование низкого градиента температуры, что может дать большую ошибку при вычислении термоэ.д.с. [91]. При исследовании дифференциальной термоэ.д.с. лучше всего использовать перепад температуры на контактах не менее 10°C [37, 92].

Таким образом, исследованием термоэ.д.с. можно определить целый ряд необходимых для химии твердого тела характеристик, но для однозначности интерпретации результатов необходимо привлечение других электрофизических свойств, например: электропроводности, фотопроводимости, чисел переноса и э.д.с. Холла.

Из сделанного обзора вполне очевидно, что электрофизические исследования могут оказать существенную помощь в изучении различных стадий разложения и раскрытии существенно важных деталей механизма термического разложения ионных соединений. Накопление экспериментальных фактов в этом направлении, совершенствование и поиск новых экспериментальных методик исследования твердофазных реакций является важной задачей теории и практики химии твердого тела.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Захарьевский. Кинетика и катализ. Изд. ЛГУ, Л., стр. 119, 1963.
2. М. М. Павлюченко. ДАН. БССР, 4, 113 (1960).
3. В. В. Болдырев. Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ. ИЗД. ТГУ, Томск, 1963.
4. Ф. Боуден, А. Иоффе. Быстрые реакции в твердых веществах. ИЛ., М., 1962.
5. С. З. Рогинский. Журнал Всес. Хим. Общества им. Д. И. Менделеева, № 5, 1960.
6. J. N. Macdonald, R. Sandison. Trans. Farad. Soc., № 5, 589 (1938)
7. П. И. Белькевич, Е. С. Осиновик. Изд. АН БССР, № 5, 149 (1955).
8. Ф. Ф. Волькенштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках. Физматгиз, М., стр. 146—151, 1960.
9. В. В. Свиридов, Г. А. Браницкий. Сб. Гетерогенные химические реакции, под ред. М. М. Павлюченко. Изд. МВ и ССПО БССР, Минск, стр. 129, 1961.
10. R. Griffit. J. Chem. Phys., 11, 11 (1943).
11. W. Garner, P. Heusoeck. Pros. Roy. Soc., A211, 335 (1952).
12. В. Гарнер, Л. Беркумшоу. Сб. Химия твердого состояния, под ред. В. Гарнера. ИЛ., М., стр. 311—313, 1961.
13. Ю. В. Корицкий. Электротехнические материалы. Госэнергоиздат, М.—Л., стр. 66—69, 1962.
14. Д. А. Young. Brit. J. Appl. Phys., 15, 499 (1964).
15. M. J. Jaffran, M. G. Riband. C. R. Acad. Sci., 230, 525 (1950).
16. Y. Asao et.c. J. Phys. Soc. Japan 17, 442 (1962).
17. R. Weidenthaler. Coll. Czech. Comm, 28, 137 (1963).
18. R. Weidenthaler. Coll. Czech. Comm., 26, 2587 (1961).
18. R. Weidenthaler. Coll. Czech. Comm., 26, 2587 (1961).
19. Г. Буш. Успехи физ. наук, 47, 258 (1952).
20. W. Garner, L. Reews. Trans. Farad. Soc., 50, 440 (1954).
21. Ю. А. Захаров. Канд. дисс., Томск, 1963.
22. R. Klans, A. Shargman. Z. Phys., 191, 480 (1966).
23. Е. Фэрвей. Сб. Полупроводниковые материалы, под ред. В. М. Тучкевича. ИЛ., М., 1954.
24. J. Yamashita, T. Kurosawa. J. Phys. Chem. Solids, 5, 34 (1958).
25. R. Gerthsen et.c. Phys. Status Solidi, 11, 303 (1965).
26. K. Hardl, R. Gerthsen. Solid. State Comm., 3, 283, (1965).
27. M. Rosenberg et.c. Phys. Semicond., стр. 1217—1223, 1964.
28. M. Rosenberg et.c. Phys. Status Solidi, 14, № 1 (1966).
29. A. Maclaren, G. Rogers. Pros. Roy. Soc., A240, 484 (1957), A246, 250 (1958).
30. В. В. Гладковский, П. В. Мейкляр. ЖЭТФ, 30, 833 (1956).
31. А. И. Андриевский и др. Докл. Львовского политехнического института, 1, 12 (1955).
32. К. Тогкар et.c. Sht Intern. Sumpъs. Reactivityof. Solids, Minich, August, стр. 5—8, 1964.
33. A. Forty et.c. Proc. Roy. Soc., 284, 1397 (1965)
34. A. Dedman, T. Lewis. Trans. Farad. Soc., 62, 520 (1966).
35. В. В. Болдырев, А. И. Скорик. ДАН СССР, 156, 1143 (1964).
36. Ю. А. Захаров, Г. Г. Савельев. Кинетика и катализ, 5, 345 (1964).
37. А. Ф. Иоффе. Физика полупроводников. Изд. АН СССР, М.—Л, 1957.
38. Н. Б. Хенней (под ред.). Полупроводники, ИЛ., М., 1962
39. R. Kepler et.c. Phys. Rew. Letters, 5, 503 (1960).

40. Б. В. Ерофеев. Сб. Катализ в высшей школе, вып. 1, ч. 1. Изд. МГУ, М., стр. 290—298, 1962.
41. Г. Г. Савельев, Ю. А. Захаров. Изв. вузов — Химия и химическая технология № 5, 768 (1964).
42. В. В. Болдырев и др. ДАН СССР, 166, № 4, 1966.
43. Ю. А. Захаров, Г. Г. Савельев. Кинетика и катализ, 7, 55 (1966)
44. Г. Е. Пикус. Основы теории полупроводниковых приборов. Изд. «Наука», М., стр. 38—206, 1965.
45. А. И. Губанов. Теория выпрямляющего действия в полупроводниках. Физматгиз, М., 1956.
46. В. Evans, A. Yoffe. Chem. Rev., 59, 515 (1959).
47. В. В. Свиридов, Г. А. Браницкий. Тезисы Всесоюзного совещания по химическим реакциям в твердой фазе. Октябрь, М., 1965.
48. А. П. Максименко, В. И. Твердохлебов. Изв. вузов — Физика, № 1, 84 (1964).
49. А. Н. Арсеньева-Гейль. Внешний фотоэффект с диэлектриков и полупроводников. Физматгиз, М., 1957.
50. Б. М. Царев. Контактная разность потенциалов. Техтеоретиздат, М., 1957.
51. Ю. А. Захаров, Г. Г. Савельев, Э. С. Курочкин. Тезисы Всесоюзного совещания по химическим реакциям в твердой фазе. Октябрь, М., 1965.
52. Ю. А. Захаров. Тезисы Всесоюзного совещания по химическим реакциям в твердой фазе. Октябрь, М., 1965.
53. Е. А. Роде. Изв. Сектора физико-химического анализа, Изд. АН СССР, М.—Л., том. 19, стр. 58—264, 1949.
54. J. Chevillot, D. Brenet. Schweizer Archiv, 26, 10 (1960).
55. А. И. Губанов. Квантово-электронная теория аморфных полупроводников. Изд. АН СССР, М.—Л., 1963.
56. К. Херинг, М. Никольс. Термоэлектронная эмиссия. ИЛ., М., 1950.
57. М. И. Елинсон, Г. Ф. Васильев. Автоэлектронная эмиссия. Физматгиз, М., стр. 168—228, 1958.
58. У. Данлэп. Введение в физику полупроводников. ИЛ., М., 1959.
59. В. С. Фоменко. Эмиссионные свойства элементов и химических соединений. Изд. «Наукова думка», Киев, 1964.
60. С. С. Шалыт. Сб. Полупроводники в науке и технике, том. I. Изд. АН СССР, М.—Л., стр. 7—85, 1957.
61. F. Yaves et.c. C. r. Acad. Sci., 261, 3060 (1965).
62. Н. П. Богородицкий и др. Теория диэлектриков. Изд. «Энергия». М.—Л., 1965.
63. С. З. Рогинский. Сб. «Поверхностные свойства полупроводников». Изд. АН СССР, М., стр. 15—18, 1962.
64. Н. Ф. Мотт, М. А. Герни. Электронные процессы в ионных кристаллах. ИЛ., М., 1950.
65. В. В. Болдырев, А. А. Медвинский. Кинетика и катализ, 6, 550 (1965).
66. Г. Буш, У. Винклер. Определение характеристических параметров полупроводников. ИЛ., М., 1959.
67. С. С. Бацанов. Электроотрицательность и химическая связь. Изд. Сиб. отд. АН СССР, Новосибирск, 1960.
68. J. Vagosch. Acta Phys. Hung., 2, 277 (1952). М. Ф. Фок, ФТТ, 5, 1489 (1963).
69. Я. А. Угай. Введение в химию полупроводников. Изд. «Высшая школа», М., 1965.
70. П. Миллер. Сб. «Полупроводниковые материалы», под ред. В. М. Тучкевича. ИЛ., 1954.
71. Ю. А. Сикорский. Сб. «Физика диэлектриков», Изд. АН СССР, стр. 85, 1958.
72. Ю. А. Захаров и др. Кинетика и катализ, 6, № 3, 1965.
73. Ю. А. Захаров, А. А. Кабанов. Ж. физ. химии, 38, 2882 (1964).
74. Н. П. Лужная. Ж. Всес. Хим. Общ. им. Д. И. Менделеева, № 5, 1960.
75. J. Ursi et.c. Rev. zoutaine Phys., 10, 223 (1965).
- 10, 223 (1965).
76. М. И. Клингер. ДАН СССР, 142, 1065 (1962).
77. H. Heikes et.c. J. Chem. Phys., 26, 582 (1957).
78. И. Г. Ланг. Канд. дисс., ЛФТИ, Л., 1964.
79. Ф. Стоун. Сб. «Химия твердого состояния», под ред. В. Гернера. ИЛ М., стр. 36—78, 1961.
80. А. Лидьярд. Ионная проводимость кристаллов. ИЛ., М., 1962.
81. Т. И. Никитинская, А. Н. Мури. ЖТФ, 25, 1198 (1955).
82. Т. А. Конторова. ЖТФ, 14, 1291 (1954).
83. А. Ф. Иоффе. ЖТФ, 27, 1153 (1957).
84. Г. Абдуллаев, Г. Ахундов. Изв. АН Азерб. ССР, № 12, 3 (1955).

85. C. Gaman et.c. Physika Status Solidi 4, 509 (1964).
86. В. А. Иоффе и др. ФТТ, 2, 656 (1960).
87. К. Хауффе. Реакции в твердых телах и на их поверхности, ч. I, ИЛ., М., 1962.
88. Д. М. Чижилов, В. П. Счастливый. Селен и селениды. Изд. «Наука», М., стр. 165—169, 1964.
89. Г. А. Ахундов и др. Сб: «Вопросы металлургии и физики полупроводников»: Изд. АН СССР, 104 (1964).
90. Р. Бэррер. Диффузия в твердых телах. ИЛ., М., 1948.
91. Б. Болтакс. ЖТФ, 22, 892 (1952).
92. П. И. Баранский, В. Е. Лашкарев. ЖТФ, 27, 1161 (1957).

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
4	Табл. 4	Расщепление	Расщепление, гаусс
8	Рис. 2	1000 ,А	10000 ,А ⁰
19	1-ая снизу	В. М. Лихин ДАН СССР	В. М. Лыхин ДАН СССР
22	24 сверху	$O^{\ominus} = \square + 2e + 1/20_2$	$O^{\ominus} = \square^{\ominus} + e + 1/20_2$
23	13 сверху 16 сверху	За счет электронов Кристаллов постоянных	За счет захвата электронов кристаллов постоянным
28	7 снизу	$A^{\ominus} \rightleftharpoons A^0 + e^{\ominus}$	$A^{\ominus} \rightleftharpoons A^0 + e^{\ominus}$
36	12 снизу	Zoumeine	Roumeine
40	3 сверху	выходе	входе
44	5 снизу	(II)	(I)
47	3 сверху	и окружающее	в окружающее
51	Табл. I	NH_3^+	NH_3^+
51	Табл. I	HCl_{37}^+	HCl^{37+}
54	Рис. 2	t (сек)	lgt (сек)
64	5 сверху	кристаллах позволяет получить с контроли- руемой величиной по- верхности	кристаллах с контролируемой величиной поверхности позволяет получить
69	8 сверху и 13 снизу	ПП-III	ПП-III
70	Табл. I	$0,99 + 1,06 \cdot 10^{13}$	$0,99 + 1,06 \cdot 10^{13}$
71	3 и 6 снизу авторы	А. Д. Уоббе Д. А. Захаров	А. Д. Уoffe Ю. А. Захаров
71	7 снизу	0,5 %	0,05 %
74	подпись под рис. 4	$lg \delta$	$lg \sigma_{\gamma}$
77	10 снизу подпись под рис. 1 и 2	$N_3^{\ominus} \rightleftharpoons N_3^0 + 1$	$N_3^{\ominus} \rightleftharpoons N_3^0 + e$
79	5 и 6 сверху	НО ClO	Н ₀ ClO ₃ ⁻
81	17 снизу	$Cl_4^{\ominus} \rightleftharpoons Cl_{4,1}, [ClO_4^{\ominus}]^*$	$ClO_4^{\ominus} \rightleftharpoons ClO_{4,e}, [ClO_4^{\ominus}]^*$
88	8 сверху	% 116δ	№ 1168
91	2 снизу	¹⁸ NH ₃	¹⁵ NH ₃
111	11 снизу	¹⁴ N ¹⁵ N ⁺ , ¹² C ¹⁶ O ⁺	¹² C ¹⁶ O ⁺ , ¹⁴ N ¹⁵ N ⁺
III.	1 снизу	Каделацы	Каденацы
126	7 сверху	Kj	KI
128	1 снизу	G=g+j	G=g+γ
132	11 сверху	V	V _к
146	5 снизу	спектрометрия	спектроскопия