

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ, ФОТО- И РАДИАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ТВЕРДЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ю. А. ЗАХАРОВ, Г. Г. САВЕЛЬЕВ

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Задачи направленного изменения устойчивости твердых неорганических соединений с преимущественно ионными связями по отношению к нагреванию, свету и ионизирующей радиации поставлены в химии твердого тела уже давно и достаточно определенно. Усилия и работы в этом направлении постоянно стимулируются все более возрастающими технологическими потребностями в рекомендациях подобного рода. Решение вопроса требует проведения исследований в основном в двух направлениях:

а) влияние обработки твердого тела (механические, тепловые, радиационные и др. воздействия, примеси и прочее) и связанных с этим изменений широкого круга свойств его на устойчивость к теплу, свету и радиации;

б) изменение условий проведения самого процесса разложения и вызванных этим изменений стабильности соединения.

Эти эксперименты могут быть, как будет ясно далее, инструментом и для выяснения тонкого механизма процессов разложения твердых тел, знание которого для решения задачи имеет определяющее значение.

В настоящее время работы первой группы представлены довольно значительным числом публикаций преимущественно экспериментального характера, по второму же из перечисленных направлений выполнены лишь одиночные исследования.

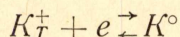
В подавляющей части работ в качестве объектов использованы неорганические соли, разложение которых идет с разрывом связи сильно полярного характера в качестве первичной стадии и выделением металла в случае наличия металлического катиона [1]. Систематизация и рассмотрение с единой точки зрения комплекса данных по изменениям устойчивости этого класса соединений составляет цель настоящего обзора. Изложение возможного общего подхода к решению вопроса и систематизация отдельных групп экспериментальных работ в этой области были сделаны нами ранее в [2].

I. Об изменении скорости термического разложения донорно-акцепторными воздействиями

В рамках зонной модели термическое (а также фото-) разложение рассматриваемой группы твердых солей можно в качестве первого приближения представить как последовательность элементарных процессов, носящих характер возбуждения и перемещения электронов и ионов соединения. Для простейшего случая диссоциации соли $K^+ A^-$ в начальной стадии процесса имеем:

1) отрыв электрона от аниона с образованием свободного электрона и дырки: $A^- \rightleftharpoons A^\circ + e$ или $A_T^- \rightleftharpoons + e$, а если реакция необратима, то $A_T^- \rightarrow A^\circ + e$, где индекс T относится к особому состоянию иона на поверхности, в дефектном узле решетки или вблизи него. Образование свободного электрона может идти через стадию электронного возбуждения, что согласно [5, 6] характерно для азидов тяжелых металлов. Можно предположить также ступенчатое возбуждение электрона в зону проводимости с участием локальных «мостиковых» уровней, расположенных в запрещенной зоне [7], или уровней возбужденного аниона (A^{*-});

2) улавливание электрона некоторым дефектом с эффективным положительным зарядом, например, катионом в особом положении:



и вторичные реакции дырки и K° :

3) $A^\circ \rightleftharpoons \text{Пр. 1}$;

4) $K^\circ \rightleftharpoons \text{Пр. 2}$, где Пр. 1 и Пр. 2 — конечные продукты.

В табл. 1 показано, каким будет качественное влияние изменения в реагирующем кристалле концентрации электронов на скорость его тер-

Таблица 1

Влияние изменений концентрации электронных дефектов на скорость термического разложения

№	Лимитирующая стадия	Влияние доноров электрон.	Влияние акцепт.	Способ определения активации стадии	Величина энергии активации процесса
1	Нет, система далека от равновесия	выход Пр. 2 увелич. на выход пр.1 не влияет	выход Пр. 2 уменьш.		$E_0 = E_{a,g} \approx E_1$
2, а	$A^- \rightarrow A^\circ + e$	не влияет		по спектрам поглощения с последующим пересчетом по Мотту (15)	$E_0 \approx E_1$
2, б	$A^- + АКЦ \rightarrow A^\circ + (e \cdot АКЦ)$ $A^\circ + (e \cdot АКЦ) \rightarrow A^\circ + АКЦ + e$	не влияет или уменьшает	увеличивает	— " —	$E_{0,g} \approx E_1 > E_a$ $E_{0,g,a} \approx E_1$
3	$K^+ \rightarrow K_T^+ + \square K^*$	не влияет	не влияет	по энергии активации ионной проводимости или диффузии	
4	$K_T^+ + e \rightarrow K^\circ$	увеличивает	уменьшает	энергия активации приблизит. равна нулю	
5	$K^\circ \rightarrow \text{пр. 2}$	увеличивает	уменьшает	по энергии активации разрушения радикалов методом ЭПР	$E \approx E_1$
6	$A^\circ (+ A^\circ) \rightarrow \text{Пр.1}$	уменьшает	увеличивает		

На принципиальную возможность лимитирования стадиями 1 и 3 термолитиза некоторых солей указано в [8 — 10] для случая, когда наиболее энергоемкой стадией является реакция 1.

мического разложения, если лимитировать скорость процесса будет одна из стадий 1—4. E_0 , E_g и E_a — соответственно — энергии активации распада чистого соединения, содержащего примесь донора и акцептора электронов, E_I — энергия активации I-ой стадии.

Выводы таблицы прямо следуют из предположения о необратимости лимитирующей стадии и равновесии (или близости к нему) всех других обратимых реакций. Эти выводы подробно обсуждены в [2]. Они требуют, как видно, вполне ожидаемых закономерных изменений скорости процессов, направление которых (ускорение или замедление) определяется типом лимитирующей стадии распада и видом воздействия (донорное или акцепторное). Это открывает ясный подход к решению проблемы направленного изменения устойчивости твердых соединений. Теоретически, однако, оценить величину ожидаемых эффектов заранее невозможно. Можно лишь предположить, что при достаточно мощном воздействии, приводящем к многократному изменению концентрации свободных электронов и дырок в кристалле по сравнению с собственной равновесной, эти эффекты должны быть значительными.

Эксперименты по донорно-акцепторному влиянию открывают также и другую заманчивую возможность — определение характера стадии, лимитирующей распад, по знаку влияния на скорость процесса донорно-акцепторных воздействий. В сочетании с другими электрическими и оптическими измерениями этот метод весьма полезен для определения лимитирующей стадии распада.

Требуемые для регулирования скорости разложения изменения концентрации свободных носителей в разлагаемом соединении можно достигнуть различными методами.

Ниже изложены основные способы донорно-акцепторных воздействий на твердые тела, дающие наиболее значительные эффекты изменения скорости распада их, и систематизированы соответствующие литературные и собственные экспериментальные материалы авторов по этим вопросам.

II. Катализ и ингибирование процессов разложения гомофазными примесями

Внедрение в кристаллическую решетку разлагаемого соединения примесных ионов может существенным образом изменить условия протекания отдельных элементарных стадий процессов разложения. В определенных случаях в качестве основных причин при этом выступает донорно-акцепторное влияние примесей и изменение ими электрофизических свойств соединения. Закономерности изменения гомофазными (образующими твердые растворы) примесями физических свойств неорганических солей, также термической, фото- и радиационной стабильности их рассмотрены ранее [1, 4], в связи с чем в настоящем обзоре мы обратимся лишь к полученным в настоящее время экспериментальным результатам в обсуждаемой области.

В этом плане более богатые и удобно анализируемые теоретически результаты могут быть получены при изучении процессов в аномальных твердых растворах [4.] Выполненные в последнее время работы относятся в большинстве именно к этому случаю. Результирующее донорно-акцепторное влияние примесных ионов в аномальных растворах, а поэтому и характер влияния их на скорость процессов распада определяются как собственными свойствами вводимых примесных ионов, так и донорно-акцепторными свойствами сопутствующих им ионных дефектов; концентрация последних при построении аномальных растворов меняется

в силу правила компенсации избыточных (или недостаточных) вводимых зарядов.

В этой ситуации принципиально важную информацию (как для доказательства самого факта построения раствора и его типа, так и для определения результирующих донорно-акцепторных свойств примеси) дает исследование группы электрофизических свойств растворов — гемновой- и фотопроводимости, термо- и фото э. д. с. и других. По этим причинам выполненные работы, как правило, включают электрофизические исследования природы изучаемых растворов. Характерным в этом направлении является изучение некоторых аномальных оксалатных и азидных твердых растворов, проведенное нами [11—19]. Полученные в этих работах политермы электропроводности систем $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Cd^{++} , Pb^{++}), AgN_3 (CO_3^{--} , Pb^{++}) и PbN_6 (Ag^+ , Cu^{++}) позволили показать, что оксалат и азид серебра дефектны по Френкелю с преимущественно подвижными межузельными ионами Ag_z^+ , а PbN_6 разупорядочен, вероятнее всего, по Шоттки. В некоторых из перечисленных систем образуются твердые растворы замещения. Измерения фотопроводимости и термо-э. д. с. показали, что в растворах $\text{AgN}_3(\text{CO}_3^{--}, \text{Pb}^{++})$ и $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{Cd}^{++}, \text{Pb}^{++})$ изменения добавками электрофизических свойств солей связаны в основном с влиянием их на концентрацию собственных дефектов солей — межузельных ионов, а не с собственными донорными свойствами вводимых ионов. В соответствии с этим вводимые катионы большей валентности уменьшают концентрацию межузельных катионов (Ag_z^+) и выступают, таким образом, в качестве эффективных доноров электронов в разлагаемых соединениях. Эти добавки понижают скорость термоллиза составов, на основании чего возникает предположение об эффективном донорном характере элементарной стадии, лимитирующей процесс термоллиза AgN_3 и $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Вероятность этого подтверждается при изучении воздействия на термостабильность AgN_3 и $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ гетерофазных добавок и электрических полей (см. ниже).

В системах PbN_6 (Cu^{++} , Ag^+) более вероятно предположить образование растворов внедрения, при этом фотопроводимость указывает на донорные свойства Ag^+ и акцепторный характер ионов Cu^{++} в матрице PbN_6 . Замедление термоллиза примесью Ag^+ , ускорение добавкой Cu^{++} и качественно подобное влияние на скорость полупроводниковых донорно-акцепторных примесей дает основание для предположения о донорном характере лимитирующей стадии термоллиза PbN_6 .

В работах [17, 20] приводятся сведения о влиянии примесных ионов на скорость термоллиза Ag_2SO_3 , BaN_6 и CuN_6 , а для систем $\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{Pb}^{++}, \text{VO}_3^-, \text{VO}_4^{--3})$ также данные по проводимости твердых растворов. Ввиду отсутствия результатов о влиянии добавок на прочие электрофизические свойства этих солей определенно говорить о донорно-акцепторном характере добавок и типе лимитирующей стадии процессов пока невозможно.

Вопросам термоллиза некоторых допированных составов на основе азидов щелочных металлов посвящены работы [21—24], в которых показано, что получение азидов из растворов, содержащих Ca^{++} , OH^- и Cl^- , приводит к замедлению термоллиза их; добавление же к исходным препаратам ионов Fe^{+3} вызывает, напротив, заметное ускорение процесса. Авторы, связывая наблюдаемые эффекты с образованием в азидных системах твердых растворов, сам факт образования растворов четко, однако, не установили, в связи с чем при толковании полученных ими результатов возможна неопределенность. Такой же недостаток характерен и для работ [23—24], где приведены данные о влиянии

примесных ионов на скорость термолита NH_4ClO_4 , NaN_3 , а также для работы [25] о влиянии Al^{+3} и Li^{+} на скорость термолита $\text{CdO} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Помимо перечисленных работ с аномальными твердыми растворами в последнее время был выполнен ряд исследований по термостабильности изоморфных примесей и растворов, близких к таковым [26—29]. Работы этой группы проводятся в основном с целью получения активных смешанных катализаторов и ферритов. При увеличении содержания одного из компонентов в таких растворах термостабильность их изменяется постепенно (в области существования твердых растворов) и в направлении, зависящем от соотношения сил кристаллического поля катиона — хозяина и примеси.

В ранних обзорах [1, 4] уже отмечалась крайне слабая изученность вопроса об изменении примесями фото- и радиационно-химической устойчивости неорганических соединений. В последнее время появилось лишь несколько работ в этом направлении [30—36], и поэтому область остается изученной недостаточно.

Выполненные эксперименты (в основном с оксалатами и азидами свинца и серебра) позволяют поставить вопрос о закономерной связи между донорно-акцепторными свойствами примесей и характером влияния их на скорость радиолиза.

Для исследованной в этом направлении группы солей наблюдается ускорение процесса донорами электронов и замедление акцепторами (при этом донорно-акцепторный характер оценивается по изменению добавками фотопроводимости солей и из косвенных соображений). На существование такой зависимости, обратной по характеру той, которая наблюдается для случая термолита солей, впервые было указано в [14]. Ввиду недостаточной изученности эффектов говорить с определенностью о причинах этих различий пока невозможно; они связаны, видимо, с различиями в механизмах термолита и радиолиза солей, либо с разницей в характере лимитирующих стадий процессов. Следует отметить, что замедление процесса радиолиза солей гомофазными акцепторами электронов является, вероятно, общей закономерностью, присущей не только галогенидам, оксалатам и азидам. На это указывают результаты работы [37] по замедлению радиолиза акцептором электронов в нитратной матрице [38].

• III. Контактные явления в твердофазном катализе

1. Наибольшее количество работ по катализу реакций в твердой фазе выполнено для фотолиза галогенидов серебра. Основной эффект, наблюдаемый при катализе фотохимического разложения, который наиболее интересен как с теоретической, так и с практической точек зрения, — сенсibilизация разложения в длинноволновой области спектра. Механизму этого, а также родственного ему явления сенсibilизации фотопроводимости посвящено несколько обзоров [39—52]. В данной работе мы коротко рассмотрим основные предложенные механизмы фотосенсibilизации и обсудим их соотношение с механизмами катализа термического разложения твердых веществ.

Предложено два основных механизма спектральной сенсibilизации — механизм передачи энергии и механизм передачи электрона.

По-видимому, впервые механизм спектральной сенсibilизации, включающий стадию передачи электрона с возбужденного светом красителя в зону проводимости кристалла галогенида серебра, был предложен Шеппардом [53], а в более современной форме Герни и Моттом [54]. Они объясняли основные экспериментальные факты: смещение области спектральной чувствительности при адсорбции красителя и спо-

способность адсорбированного красителя многократно передавать поглощенную энергию кристаллу галогенида серебра.

По этому механизму уровень зоны проводимости кристалла и первый возбужденный уровень адсорбированного красителя должны совпадать. Регенерация красителя, по Герни и Мотту, происходит потому, что в поле положительно заряженной молекулы красителя из решетки галогенида удаляется ближайший ион Ag^+ , в отсутствие которого облегчается переход электрона с иона брома на молекулу красителя.

В связи с тем, что расчеты (Коулсона) дали значение потенциала ионизации молекул красителей порядка 7—8 эв, что, в свою очередь, говорит о невозможности перехода электрона с красителя в зону проводимости AgBr , Митчелл [55] предложил детализацию механизма передачи электрона, согласно которой электрон из основной полосы AgBr или с поверхностного иона Br^- занимает вакантный уровень возбужденной молекулы красителя. Энергетические уровни отрицательно заряженной молекулы смещаются вверх, так что становится возможным переход электрона от молекулы на акцепторный уровень Ag^+ . Молекула красителя при этом возвращается в исходное положение, а электрон может быть довозбужден в зону проводимости тепловыми колебаниями.

Дёр и Шейбе [56], основываясь на экспериментально найденной [57] энергии сродства к электрону многих красителей, которая оказалась равной $\sim 3,4$ эв, что несколько меньше, чем соответствующая величина для AgBr , считают возможным применить модифицированную модель Герни и Мотта [54] для объяснения новых экспериментальных результатов. В этой схеме в отличие от схемы [54] предполагается, что восстановление молекулы красителя происходит за счет перехода электрона с донорного уровня AgBr .

Поскольку между молекулой и кристаллом должен существовать потенциальный барьер [45, 50], то проникновение электрона с возбужденного уровня молекулы красителя в кристалл объясняется туннельным переходом.

В последнее время в связи с обнаружением и изучением фотовольтаического эффекта на контактах сенситизатор-полупроводник появилась гипотеза $n-p$ -механизма сенситизации для толстых (более, чем мономолекулярных) плёнок красителя [48, 49]. По этой гипотезе спектральная сенситизация связана с фотовольтаическим эффектом на границе полупроводник-краситель, причем знак эффекта определяется взаимным положением уровней Ферми [49] в них до контакта, т. е. знаком контактной разности потенциалов: полупроводник с большей работой выхода должен при освещении обогащаться дырками, а с меньшей — электронами. Вторая составляющая фотоэ.д.с. появляется при наличии разницы в ширинах запрещенных зон контактирующих веществ [58], причем знак заряда в этом случае определяется типом проводимости полупроводников и взаимным расположением их разрешенных уровней.

В работе [49] приведено правило, определяющее знак фотоэ.д.с.: контактирующие полупроводники заряжаются при освещении таким образом, что в каждом из них увеличивается концентрация собственных носителей, а если в них основные носители одного знака, то их концентрация увеличивается в том веществе, где она была больше в темноте. Ряд экспериментов, в которых измерялись фотопроводимость и фотовольтаический эффект на одном и том же сэндвиче из сенситизируемого полупроводника и красителя, подтверждают это правило для нескольких систем [49, 51].

По нашему мнению, за сенситизацию химических эффектов ответственна только та составляющая фото э. д. с., которая связана с раз-

личием во взаимном положении уровней контактирующих полупроводников. Составляющая фото э. д. с., связанная с разностью работ выхода, по-видимому, не может быть ответственной за химические эффекты сенсibilизации, так как при освещении сенсibilизатора, находящегося в контакте с разлагаемым веществом, происходит лишь возвращение последнему носителей зарядов, перешедших из него в сенсibilизатор при образовании двойного слоя.

В соответствии с механизмом передачи электрона находятся многие эффекты сенсibilизации, однако, он не может объяснить нескольких фундаментальных экспериментальных фактов. Так, например, этой теории противоречит то обстоятельство, что максимальная сенсibilизация достигается при таких концентрациях сенсibilизаторов, при которых еще не образуется монослой его на поверхности полупроводника, что не наблюдается никакой корреляции между типом проводимости красителя (даже если это красители одного химического состава) и эффектом сенсibilизации [44—46, 49, 59] и что спектр сенсibilизации соответствует спектру поглощения молекул, а не твердого красителя.

В связи с этим рассмотрим механизм передачи энергии, который не обладает указанными недостатками. По этому механизму энергия, поглощенная красителем, передается решетке полупроводника и производит в последней возбуждение электрона. В этом механизме полностью отпадает также проблема регенерации красителя. Нужно, однако, объяснить, как значительно меньший по сравнению с собственным процессом квант энергии производит в присутствии сенсibilизатора возбуждение и ионизацию. Существует несколько решений этой проблемы. По Франку и Теллеру [60] это происходит на основе принципа Франка-Кондона (рис. 1). Возбужденное состояние решетки галогенида серебра имеет минимум энергии при больших межионных расстояниях, чем основное. Кроме того, кривая возбужденного состояния более пологая. Если ион галогена расположен в собственном узле, то для возбуждения требуется квант фиолетового света (переход I на рис. 1). Точка на потенциальной кривой основного состояния с абсциссой z_2 , соответствующей минимуму кривой возбужденного состояния, может быть достигнута в результате тепловых колебаний решетки. Соответствующий оптический переход (II) происходит с выигрывшем энергии, равным сумме переходов (IV) и (III), и возбуждение становится возможным при освещении красным светом.

В случае сенсibilизированного фотолиза переходы (II) становятся более вероятными, чем при прямом фотолизе, поскольку время жизни возбужденного красителя достаточно велико, для того чтобы в результате тепловых флуктуаций была достигнута нужная конфигурация ионов серебра и брома.

Этот механизм требует уменьшения сенсibilизированной фоточувствительности с уменьшением температуры, причем эта зависимость должна быть сильнее, чем для собственного процесса. Ряд экспериментальных данных подтверждают эту теорию. Она объясняет также прохождение фоточувствительности через максимум с понижением температуры, найденное в работе [61].

Для объяснения понижения энергии для сенсibilизированного процесса Шейбе предлагал механизм аккумуляции нескольких световых

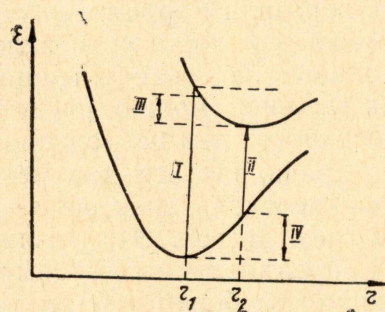


Рис. 1. Зависимость энергии возбуждения от расстояния между ионами в решетке

квантов красителем с последующей передачей всей накопленной энергии кристаллу галогенида серебра. Но, как показано в [39], этот механизм не подтверждается на опыте, так как фоточувствительность зависит от первой степени интенсивности, а не от более высокой.

Мейкляр и Степанов [62] объясняют понижение необходимой для сенсibilизированного фотолиза энергии по сравнению с собственным процессом повышением энергии светового кванта, поглощенного молекулой красителя за счет тепловых колебаний молекулы.

По Теренину [40] энергия, необходимая для отрыва электрона в присутствии красителя, может быть значительно меньше, чем без него, так как на поверхности кристалла имеются дефектные участки, на которых энергия ионизации анионов значительно меньше, чем в ненарушенной решетке. При этом, однако, необходимо объяснить, почему в отсутствие красителя электрон не возбуждается на этих дефектных местах и, кроме того, встает проблема регенерации дефектных уровней. На эти вопросы можно дать следующие объяснения. Во-первых, оптические переходы между локальными уровнями и разрешенными зонами могут быть запрещены, но на нарушениях они могут происходить с заметной интенсивностью [63]. Вследствие наложения электронных облаков адсорбированных молекул красителя и дефектных ионов на поверхности полупроводника также может создаваться благоприятная конфигурация для таких переходов. Что касается регенерации донорных уровней, то, как показали Кэррол и другие [64, 65], эти уровни должны принадлежать самой поверхности кристаллов AgBr, так как химическая сенсibilизация не влияет на сенсibilизацию красителем, так что регенерацию донорных уровней можно представить просто как непрерывное обновление поверхности при разложении кристалла.

Сравнивая эти два механизма, можно отметить, что первый из них — передачи электрона — имеет больше противоречий с экспериментом, чем второй. Это различие, однако, зависит от жесткости требований, предъявляемых обоими механизмами. В случае электронного механизма требования более жесткие: для перехода электрона необходимо, чтобы возбужденный уровень красителя был выше или на одном уровне по сравнению с зоной проводимости кристалла, кроме того, необходим более плотный контакт красителя и кристалла. Для осуществления же механизма передачи энергии нужно только, чтобы в сенсibilизируемом кристалле имелись электронные уровни, расстояния между которыми были бы равны (или меньше) энергии возбуждения красителя; требования к плотности контактов здесь несколько меньше. Однако имеется гораздо больше возможностей для экспериментальной проверки электронного механизма, чем механизма передачи энергии, и, по-видимому, в связи с этим у него больше сторонников. В последнее время Теренин и соавторы [44, 46, 59] систематически пытаются доказать несостоятельность электронного механизма, изучая электронные транспортные явления. Сравнивая эти два механизма, упомянем еще об одном эффекте — десенсibilизации фотолиза многими красителями в области собственного поглощения [19—41, 66—69]. Это явление, насколько нам известно, объясняется только с точки зрения передачи электрона. Таким образом, теория передачи электрона в этом отношении оказывается более общей.

В литературе имеются также «примирияющие» точки зрения. Так, если принять во внимание перемешивание волновых функций адсорбированного красителя и поверхности кристалла [66] (а также неразличимость электронов, образующих адсорбционную связь), то это может устранить противоречие между двумя механизмами.

Теренин и Акимов [44] считают, что если переходы электрона по механизму Митчелла [55] осуществляются за время, меньшее 10^{-9} сек,

то механизм сенсibilизации Митчелла неотличим от механизма передачи энергии. Решению этого спора, по нашему мнению, в значительной мере способствовала бы постановка экспериментов по влиянию электрического поля на эффективность сенсibilизации слоем красителя. Ниже мы еще раз вернемся к этому вопросу.

2. Обсудим далее вопрос о применимости контактных представлений, развитых для случая фотосенсibilизации, к термическому разложению твердых неорганических соединений в присутствии твердых катализаторов. Очевидно, нет причин, чтобы и в этом случае отдать предпочтение механизму передачи электрона или передачи энергии. В принципе, по-видимому, оба механизма возможны. Однако должны быть и различия, связанные со спецификой действия излучения и тепла.

Например, в случае действия тепла механизм сенсibilизации Франка-Теллера неприменим, поскольку и в отсутствие сенсibilизатора возбуждение теплом пойдет по пути (II) (рис. 1). Если процесс протекает в условиях теплового равновесия, то невозможно также перераспределение электронов по механизму, сходному с механизмом $p-n$ сенсibilизации. Если же такое равновесие не достигается (например, вследствие экзотермичности реакции), то между холодной и горячей областями произойдет перераспределение заряженных частиц в соответствии с законами термоэлектрических явлений.

Механизмы же передачи энергии (Теренина) и электрона (Мотта, Митчелла, Шейбе и Дёра) настолько же справедливы для катализа термического разложения, как и для фотосенсibilизации. Однако дело осложняется тем, что механизмы фотосенсibilизации предложены и изучаются на примерах контакта с органическими красителями, а основные результаты в случае термического разложения получены для контактов с неорганическими полупроводниками. На обсуждении возможных, вытекающих отсюда различий, мы пока не будем останавливаться, отметим лишь, что для такого обсуждения необходимы сравнительные данные о влиянии органических и неорганических полупроводников на фотолиз и термическое разложение. Такие работы только начаты. Можно, например, указать на работу [70], в которой исследовалось влияние органических полупроводников на термолиз оксалата серебра, а в работах [71, 72, 33] представлены некоторые эксперименты по влиянию неорганических полупроводников на скорость фотолиза.

Ниже мы рассмотрим основные предложенные ранее механизмы катализа термического разложения неорганическими полупроводниками.

В отличие от обсужденной выше и по существу родственной области фотохимической сенсibilизации, для катализа термического разложения твердых веществ гетерофазными примесями не предложено большого количества подробно разработанных механизмов.

В ряде работ, в том числе и в последних [73—79], авторы при объяснении причин влияния не идут дальше общих заявлений о связи каталитической активности с электронными свойствами катализаторов.

По-видимому, первой попыткой несколько подробнее рассмотреть механизм катализа гетерофазными примесями термического разложения является работа [80]. Авторы здесь для катализа термического разложения перхлората аммония двуокисью марганца предлагают «мостиковый» механизм, аналогичный механизмам Митчелла и Мотта, т. е. ион металла с переменной валентностью, по их мнению, является акцептором и донором электрона. Однако и здесь дело не пошло дальше этого заявления, а в работе не обсуждены следствия развитой гипотезы. Так, например, не ясно, должна ли в этом случае изменяться энергия активации термолиза.

В работах [77—79] показано, что существуют корреляции каталитического эффекта примеси и типа, а также величины ее электропроводности. Однако причины подобной корреляции подробно не обсуждены.

По нашему мнению, причиной изменения скорости термического разложения может быть группа контактных процессов и явлений на границе катализатор — разлагаемое вещество.

Если механически смешать разлагаемое вещество с другим твердым веществом, то мы будем иметь дело с широко изученной в физике полупроводников системой двух твердых тел, находящихся в контакте [83—87]. Рассмотрим здесь наиболее общий случай: контакт двух полупроводников с разной работой выхода электронов. На рис. 2 изображена зонная схема полупроводников 1 и 2 до контакта. Работа выхода

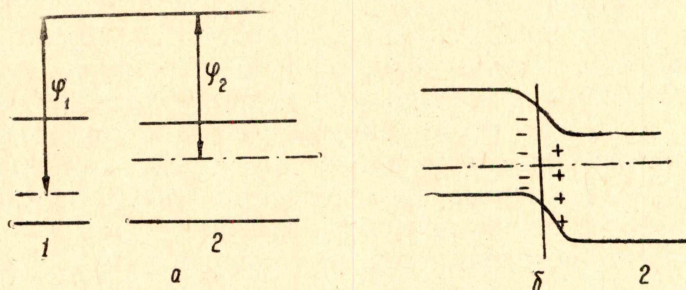


Рис. 2. Зонная схема контакта двух твердых веществ.
а — до контакта, б — в контакте

электронов из полупроводника 2— φ_2 меньше, чем φ_1 . Поэтому часть электронов перейдет при контакте полупроводников из вещества 2 в вещество 1. Переход будет продолжаться до тех пор, пока уровни Ферми F_1 и F_2 не сравняются. Уровень F_1 поднимется, а F_2 опустится относительно дна валентной зоны в приконтактном слое. При этом справа возникает положительно заряженный слой, а слева — отрицательно заряженный. Разность потенциалов между этими слоями определится разностью работ выхода электронов

$$V = \frac{\Delta\varphi}{e} = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{e}. \quad (1)$$

Величина V — контактная разность потенциалов, e — заряд электрона.

Толщина приконтактного слоя с каждой стороны L_1 и L_2 определяется концентрацией носителей зарядов и контактной разностью потенциала. Например, если полупроводник 1 обладает дырочной, а полупроводник 2 — электронной проводимостью с концентрацией носителей n_1 и p_2 , соответственно, то

$$L = L_1 + L_2 = \left(\frac{\varepsilon \Delta\varphi}{2\pi e^2} \cdot \frac{n_1 + p_2}{n_1 \cdot p_2} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где ε — диэлектрическая постоянная,
 e — заряд электрона.

$$\frac{L_1}{L_2} = \frac{p_2}{n_1}, \quad (3)$$

$$L_1 = L \cdot \frac{p_2}{n_1 + p_2}, \quad L_2 = L \cdot \frac{n_1}{n_1 + p_2}. \quad (4)$$

Отсюда видно, что толщина слоя объемного заряда тем больше, чем меньше концентрация носителей заряда, и контактное поле проникает на большую глубину в ту область, где концентрация носителей меньше. Для типичных полупроводников $L = 10^{-2} \div 10^{-5}$ см, а для диэлектриков может в принципе достигать нескольких сантиметров [85]. Однако наличие ничтожного количества примесей приводит к тому, что толщина слоя объемного заряда в диэлектрике обычно не превышает 10^{-4} см [88]. Если один из полупроводников (1) будет обладать много меньшей проводимостью, чем другой (2), то в первом будет лежать практически весь слой объемного заряда и тогда

$$L_1 \approx L = \left(\frac{\epsilon \Delta \varphi}{2\pi e^2 n_1} \right)^{1/2}.$$

Если теперь одно из веществ (например 1) вступит в химическую реакцию, то скорость реакции в обогащенном (или обедненном) электронами слое изменится по сравнению с объемом, если электронные дефекты оказывают влияние на лимитирующую стадию. Для заметного изменения скорости разложения твердых веществ твердыми катализаторами важно, чтобы толщина слоя объемного заряда и напряженность электрического поля, создаваемого в реагирующем веществе, были как можно больше и чтобы этот слой сохранялся значительное время в ходе химической реакции. Тогда достаточно очень малых количеств добавки для изменения скорости распада во всем объеме кристалла. Напряженность электрического поля в излучаемом веществе увеличивается с увеличением $\Delta \varphi$ и улучшением качества контакта.

Рассмотрение твердофазного катализа полупроводниками реакций диссоциации твердых тел с учетом изложенных выше контактных явлений позволяет определить круг тех свойств катализаторов, которые в основном будут определять их активность в реакции разложения.

Величина каталитического эффекта в этом случае будет определяться прежде всего контактной разностью потенциалов между катализатором и исследуемым веществом. Поэтому следует ожидать наиболее отчетливый параллелизм между влиянием полупроводника на скорость распада и величиной работы выхода из него. Каталитический эффект должен также весьма существенно зависеть от качества контакта между частицами катализатора и основного вещества. Относительное уменьшение мощности двойного электрического слоя вследствие падения напряжения в зазоре становится заметным при величине зазора d , сравнимой с величиной $\frac{L}{2\epsilon}$ [85].

Поскольку φ полупроводников сильно зависит от их дисперсности [89], то величина изменения скорости разложения будет зависеть от размеров частиц катализатора и разлагаемого соединения, находящихся в контакте. Очевидно также, что величина эффекта будет зависеть и от других факторов, изменяющих φ : адсорбции паров и газов, примесей, вводимых в решетку контактирующих тел, и состава газовой атмосферы.

Влияние электропроводности катализатора и разлагаемого соединения на эффект изменения полупроводниковыми катализаторами скорости диссоциации может быть также существенным.

Характер и степень влияния на эффективность катализа величины электропроводности разлагаемого вещества определить заранее пока затруднительно. Во многом этот характер будет зависеть от механизма распада соединения — начала разложения на поверхности или по всему объему, так как в первом случае для существенного изменения скорости распада достаточно изменить концентрацию электронов лишь в тонком

слое вблизи контакта с полупроводником, а во втором случае необходимо, чтобы величина L была порядка толщины кристаллов разлагаемого соединения.

Существование зависимости каталитического эффекта, оказываемого полупроводниками на скорость распада, от качества контакта и электропроводности контактирующих систем может несколько расстроить параллелизм между каталитическим эффектом и работой выхода электрона из полупроводника, однако, последняя безусловно остается все-таки важнейшей характеристикой активности катализатора. Здесь полезно заметить, что влияние последних двух факторов может привести лишь к некоторым количественным изменениям активности катализатора, знак же влияния (ускорение или замедление процесса) целиком определяется соотношением работ выхода контактирующих систем (и характером лимитирующей стадии процесса распада).

Имеющиеся в литературе, а также наши экспериментальные результаты по влиянию гетерофазных полупроводниковых примесей на скорость термического распада твердых тел подтверждают развитые выше представления о решающей роли контактных явлений в процессе катализа полупроводниками реакции распада. Порядок изменения каталитической активности полупроводников в реакциях термического разложения ряда наиболее подробно изученных солей показан в табл. 2. Из приведенных результатов видно, что порядок увеличения активности окислов в реакциях распада $KClO_4$ и $KMnO_4$ от CdO к NiO в общем совпадает с возрастанием по этому ряду работы выхода электрона из полупроводника, а не катализируют разложение окислы, имеющие незначительную проводимость (сравнение с табл. 3). Активность окислов по отношению к изменению энергии активации термического распада $KClO_4$

Таблица 2

Каталитическая активность полупроводников в реакции термолиза некоторых твердых веществ. Активность катализаторов увеличивается снизу вверх. Под первой чертой расположены инертные примеси, под второй — ингибиторы. Фигурной скобкой отмечены результаты, полученные в одной работе, круглыми — механические смеси без дополнительной обработки

$KClO_3$ [93 — 94]	$KClO_4$ [95 — 100]	AgN_3 [16, 101 — 102]	$Ag_2C_2O_4$ [2, 3]
$NiO + Li+$	NiO	CoO	
NiO	Co_3O_4	Co_2O_3	
$NiO + Cr^{3+}$	MnO_2	Co_3O_4	
CuO	Ag_2O	Bi_2S_3	NiO
MgO	PbO	CdS	Cu_2O
ZnO	Cr_2O_3	Ni_2O_3	(NiO)
TiO_2	ZnO	NiO	(Cu_2O)
	CdO	ZnO	
	Al_2O_3		
	MgO		
	TiO_2		
	SiO_2		
		CdO	(ZnO)
			(Ag_2S)
			ZnO
			Ag_2S

Перхлорат гуанидина [104]	$Pb(N_3)_2$	$KMnO_4$ [105 — 108]	NH_4ClO_4 [74 — 76 119 — 114]
Pt	CoO	NiO	$\left\{ \begin{array}{l} Co_2O_3 + Co_3O_4 \\ Ni_2O_3 \end{array} \right.$
CuO	Co_3O_4	Co_3O_4	$\left\{ \begin{array}{l} CuO \\ Cu_2O \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} MnO_2 \\ Fe_2O_3 \end{array} \right.$
Fe_2O_3	Co_2O_3	MnO_2	
V_2O_5	Bi_2S_3	CuO	
TiO_2	$Fe_2O_3 + Ti^{+4}$	Mn_3O_4	$\left\{ \begin{array}{l} MnO_2 \\ CuCl \end{array} \right.$
Cr_2O_3	$CuO + Li^+$	Ag_2O	
MgO	Bi_2O_3	SnO_2	$\left\{ \begin{array}{l} NiO, Cr_2O_3 \\ Cu_2O, CuO \\ CuCl, ZnO \end{array} \right.$
	Cu_2O	PbO	
	CuO	Sb_2O_5	$\left\{ \begin{array}{l} CuO + Li \\ CuO \\ CuO + Cr \end{array} \right.$
	Ni_2O_3	Cr_2O_3	
	HgS, MnO_2	ZnO	
	$(Ni_2O_3), (NiO)$	Al_2O_3	
	PbO, V_2O_5	CdO	
	(ZnO из гидро- окиси)	PbO_2	
	(ZnO + Li)		
		WO_3, MgO	$\left\{ \begin{array}{l} Al_2O_3 \\ TiO_2 \\ V_2O_5 \\ Fe_2O_3 \end{array} \right.$
		TiO_2, HgO	
		CaO, H_3O_8	
		SiO_2	
			CaO
Ga	(CaO), (BaO)		
ThO_2	$CuO + Cr$		
CdO	HgS, PbS		
CaO	$CdS, CdS + Cu$		
BaO	$ZnO + Li, ZnO$		
$KClO_4$	$ZnO + Al,$		
ZnO	CdO,		
	Ag_2S		

также возрастает по мере увеличения работы выхода электрона. Изменение эффекта при введении в NiO одно- и трехвалентных примесных ионов происходит параллельно с изменением величины работы выхода ϕ .

Полупроводники, катализирующие распад перхлората аммония (ПХА), трудно расположить в один ряд, поскольку исследования проводились разными авторами с использованием различных образцов ПХА и полупроводников. В табл. 2 эти данные показаны отдельно для каждой работы. В пределах каждой работы и здесь в основном сохраняется правило: чем больше работа выхода, тем больше каталитический эффект. Допирование CuO литием (что должно увеличить работу выхода) увеличивает каталитический эффект, а допирование хромом — уменьшает его. Малое влияние оказывают окислы с низкой проводимостью и малой работой выхода электронов. Исключением является сильное каталитиче-

ское влияние ZnO и MgO, имеющих сравнительно небольшую работу выхода электронов. В этих случаях ускоряющее влияние связано с химическим взаимодействием окислов и ПХА [90—92].

Таблица 3

Работа выхода электронов (φ) из твердых неорганических веществ. φ^* вычислено из наших данных при $\varphi_{Au} = 4,8$ эВ

Вещество	φ^*	φ [86, 114]	Вещество	φ^*	φ [86, 114]
CoO	4,9 — 5,8	—	C	—	4,8
Co ₂ O ₃	4,9 — 5,2	—	V ₂ O ₅	—	4,88
Co ₃ O ₄	4,9	—	Ag	4,7	4,7
NiO	4,5 — 5,1	5,55	CdO	—	4,2
Ni ₂ O ₃	4,5 — 5,4	—	TiO ₂	4,0	4,7
CuO	5,3 — 5,5	4,35 — 5,34	PbS	—	4,54
Cu ₂ O	5,6	5,15	Ag ₂ S	3,5 — 4,6	3,8
Bi ₂ O ₃	5,0	—	ThO ₂	3,5	—
CdS	4,9 — 5,1	4,62	MgO	4,5 — 3,8	3,1 — 4,4
ZnO	4,5 — 4,6	4,6	CaO	—	1,8 — 2,4
ZnO из гидроокиси	4,9 — 5,4	—	BaO	—	1,0 — 1,6
ZnO + Li	5,1 — 5,2	—	AgN ₃	4,7 — 4,8	—
ZnO + Al	5,5	—	PbN ₆	4,6	—
SiO ₂	—	5,0	Ag ₂ C ₂ O ₄	4,4 — 4,8	—
Au	4,8	4,8			

Подобная картина наблюдается в случае C₃H₄(NH₄)₂HClO₄: наибольший каталитический эффект оказывают полупроводники с наибольшей работой выхода электронов [93].

Следует отметить, что приведенные литературные данные часто показывают одностороннее влияние механических примесей на термолиз твердых веществ, а именно — ускорение. Это, возможно, связано с малой работой выхода электронов из разлагаемых веществ (ПХА, KClO₃, KClO₄, KMnO₄). Но при разложении азидов свинца, азидов бария, азидов меди (I) и оксалата серебра наблюдаются как эффекты сенсibilизации, так и довольно сильные эффекты ингибирования [2, 3, 16, 17, 103]. Общий качественный вывод, который можно сделать из литературных данных, следующий: наиболее сильными катализаторами термолиза PbN₆, AgN₃ и Ag₂C₂O₄, а также ПХА, KClO₃, KClO₄, KMnO₄ являются полупроводники с большой работой выхода. Полупроводники с малой работой выхода, такие как Ag₂S, CdO, ZnO, наоборот, тормозят разложение AgN₃, PbN₆ и Ag₂C₂O₄. В этих случаях процесс разложения определяется стадией распада радикалов типа A° (см. стр. 36) [101—103].

Результаты же, полученные нами для BaN_6 и CuN_3 , противоположны приведенным выше [17, 103]: здесь доноры электронов ускоряют, а акцепторы замедляют разложение. Лимитирует скорость термического разложения этих солей акцепторная стадия [103]. Допирование ряда полупроводников приводит к закономерным изменениям каталитического эффекта. Однако в ряде случаев не наблюдалось количественного соответствия между величиной работы выхода и каталитическим эффектом. Например, специально полученные образцы ZnO (из гидроокиси и с примесью лития) обладали работой выхода меньшей, чем у CoO Co_2O_3 (табл. 3), но каталитический эффект этих образцов на термическое разложение PbN_6 был значительно меньше, чем у окислов кобальта, если исследования проводили на препаратах, полученных простым механическим перемешиванием. Такое различие в эффектах трудно объяснить разницей в электропроводностях окислов или качеством контакта. Кроме того, следствием простого p — n -механизма катализа является неизменность энергии активации разложения в присутствии катализатора. В ряде работ, однако, энергия активации изменяется [74—76, 102]. Это справедливо, например, для разложения азида серебра в присутствии окислов кобальта [102].

Изменение энергии активации может быть в принципе связано с температурной зависимостью количества перешедших с катализатора или с полупроводника электронов или дырок вследствие температурной зависимости контактной разности потенциалов. Изученные нами температурные зависимости $\Delta\varphi$ разлагаемых веществ и полупроводников представлены в табл. 4, из которой видно, что с повышением температуры φ азидов возрастает, а у окислов изменяется слабо. Эти данные говорят о принципиальной возможности уменьшения энергии активации термолитиза в присутствии окислов.

Таблица 4

Температурная зависимость КРП ($P = 10^{-2}$ мм Hg; $\Delta\varphi = \varphi_{\text{Au}} - \varphi$)

Температура, °C	20	50	100	150	200	250
Вещество						
Ni_2O_3	−0,3	−0,4	−0,3	−0,4	−0,3	−0,1
Co_2O_3	−0,22	—	—	−0,2	−0,2	−0,13
CoO	−0,5	—	—	−0,31	−0,15	−0,15
Co_3O_4	−0,44	—	—	−0,26	−0,1	−0,2
AgN_3	+0,9	+0,6	+0,1	+0,1	0	—
PbN_6	+0,4	+0,3	+0,3	+0,2	+0,2	—

В случае мостикового механизма уменьшение энергии активации может иметь место в том случае, если одна из двух стадий с участием катализатора лимитирует скорость разложения, а вторая также далека от равновесия.

Еще одна возможная причина уменьшения энергии активации окислами переходных металлов связана с их магнитными свойствами. Эта причина заключается в том, что под влиянием сильных локальных магнитных полей парамагнитных атомов снимается запрет для электронных переходов, происходящих с изменением спина [116].

Принимая во внимание особые свойства окислов d -элементов, заставляющие рассматривать их не в рамках зонной теории, а методом

молекулярных орбиталей [117], нельзя отрицать возможность механизма катализа через промежуточный комплекс, принимаемого для газов и жидкостей. Но сильное влияние добавок на каталитическую активность этих окислов при термическом разложении, по-видимому, противоречит этому механизму.

3. Вопросам катализа и ингибирования гетерофазными примесями процесса радиолиза неорганических солей посвящено весьма ограниченное число работ [30, 31, 32, 118—121]. Более подробные исследования выполнены по вопросу изменения примесями (главным образом коллоидными серебром, золотом и серой) скорости радиолиза (и фотолиза) галогенидов серебра (обзор см. в [43]), однако, эта группа работ посвящена в основном процессам в фотоэмульсионных кристаллах и в них почти не затрагиваются вопросы глубокого радиолиза солей.

Имеющийся в рассматриваемой области экспериментальный материал показывает, что некоторые основные закономерности изменения добавками скорости радиолиза солей отличаются от имеющих место для термолиза и описанных выше. Прежде всего это касается отношения между донорно-акцепторными свойствами примесей и направлением (ускорение или замедление) изменения ими скорости процесса. Имеющиеся в этом направлении четкие различия для гомофазных добавок обсуждались выше. В случае гетерофазных полупроводниковых примесей обсуждение вопроса о соотношении между донорно-акцепторными свойствами их и направлением влияния на скорость радиолиза затруднено. Это связано с невозможностью строго определить направление электронных переходов в системе двух контактирующих кристаллов.

Выводы в этом направлении, которые можно сделать на основании сопоставления величин ϕ , измеренных методом вибрирующего конденсатора для каждого из двух веществ контактирующей пары, нельзя рассматривать как безусловно корректные и окончательные. Для построения по этому вопросу обоснованных предположений необходимы измерения работы выхода электронов из соединения в поле облучения. При этом можно надеяться, что достаточно корректными будут измерения, выполненные методом вибрирующего конденсатора при облучении измеряемой соли и всей конструкции γ или рентгеновскими лучами с малой мощностью дозы.

Необходимую (но менее четкую информацию) могут дать также измерения ϕ по ряду катализаторов (с постепенно меняющейся ϕ) и для допированных соединений и сопоставление полученных таким образом данных с влиянием этих составов на скорость радиолиза [118—121].

Наличие всегда симбатной (или антибатной) зависимости между величиной ϕ примеси и количественной характеристикой влияния ее на скорость радиолиза может дать основание для предположения о том, чем (донорами или акцепторами) ускоряется радиолиз.

Для подтверждения сделанного таким образом предположения о направлении электронных переходов необходимо иметь в облучаемых контактирующих системах также данные об изменении термодинамической ϕ радиолизуемого соединения и катализатора после облучения их дозами и видом радиации, отвечающими используемым в опытах по радиолизу.

Подобные эксперименты, выполненные нами и отчасти опубликованные в [30—31], [118—121], дают основание для вывода о катализе радиационного распада большой группы солей гетерофазными донорами электронов и ингибировании процесса акцепторами электронов. Этот вывод находится в соответствии и с вышеописанными данными по влиянию на скорость радиолиза добавок, образующих твердые растворы.

Установленные различия между закономерностями катализа термолитиза и радиолитиза твердых солей могут быть следствием различий в характере элементарных стадий возбуждения и распада сложного аниона в этих процессах.

Действительно, при взаимодействии высокоэнергетических квантов с веществом, в отличие от термического распада возможны несколько путей протекания радиолитиза соли типа $K^+ A^-$:

- I. $A^- \xrightarrow{a} A^0 + e; \quad A^0 \xrightarrow{б} \text{продукты.}$
- II. $A^- \xrightarrow{a} A^0 + e; \quad A^0 + e \rightarrow \text{продукты.}$
- III. $A^- \xrightarrow{a} A^0 + e; \quad A^- + e \rightarrow A^= \rightarrow \text{продукты.}$
- IV. $A^- \xrightarrow{a} A^{*-} \rightarrow \text{продукты.}$
- V. $Me^+ \xrightarrow{a} Me^{++} + e; \quad Me^{++} + A^- \rightarrow Me^+ + A^0;$
 $A^0 \rightarrow \text{продукты.}$

Осуществление реакций I—V в качестве первичных актов радиолитиза было из различных соображений предположено, в частности, для нитратов и хлоратов щелочных металлов [9].

В реальном случае радиолитиза соли одновременно протекает как ионизация (стадии I—III, а, V, а), так и возбуждение аниона (IV, а). Направление дальнейшего протекания стадий I—III зависит от ряда факторов, в частности:

- 1) термостабильности радикала A^0 ;
- 2) сродства к электрону радикала A^0 и аниона A^- ;
- 3) величины энергии слабой связи в анионе A^- .

В частности, при относительно высокой термостабильности радикала A^0 в большом сродстве к электрону, превышающем энергию связи в анионе, с относительно высокой вероятностью будет идти процесс II, б.

Характер (направление) влияния примесей — доноров или акцепторов электронов — будет в конкретном случае определяться тем, какая первичная реакция из совокупности возможных I, б—III б, V, б вносит наибольший вклад в образование продуктов радиолитиза. Доля энергии, расходуемой на возбуждение (IV), также различна для разных облучаемых составов, но процессы IV, а—IV, б должны быть малочувствительны к примесям. Помимо различного влияния примесей некоторые стадии могут быть выделены по ожидаемому специфическому влиянию на скорость радиолитиза мощности дозы излучения (III) или по изменению в рядах однотипных солей скорости накопления радикальных и молекулярных продуктов радиолитиза [122].

С точки зрения изложенных представлений могут быть рассмотрены результаты цитированных работ по влиянию гомо- и гетерофазных примесей на скорость радиолитиза некоторых солей.

В [31—32] показано, что примеси — вероятные доноры электронов — ускоряют, а акцепторы замедляют радиолитиз PbN_6 в поле рентгеновского излучения. По полученным нами предварительным данным таков же характер влияния некоторых гомофазных добавок и на радиолитиз AgN_3 .

Поскольку радиолитиз азидов тяжелых металлов (в частности, влияние мощности дозы, рядовые зависимости, кинетика накопления продуктов) изучен весьма слабо, указать на вероятный путь осуществления процесса невозможно, однако, вероятно, что роль стадий II и III (обеих или одной из двух) должна быть существенной.

Влияние, качественно подобное наблюдаемому для азидов, примеси оказывают и на радиолитиз нитратов щелочных металлов [31, 37, 122,

118—127]. Установленная в ряде работ (обзор см. в [122]) независимость G_0 в нитратах от мощности дозы и возрастание скорости радиолиза в ряду от NaNO_3 к CsNO_3 параллельно с увеличением электронной доли катиона [122] позволяет предположить, что накопление молекулярных продуктов радиолиза идет в основном через стадию III.

Отметим, что к подобному же выводу пришел и Каннингэм на основании тщательного изучения закономерностей радиолиза нитратов [123—124].

В отличие от ситуации с нитратами щелочных металлов, установленный в [120] факт закономерного изменения полупроводниковыми окислами скорости радиолиза NH_4NO_3 невозможно даже предположительно связать с механизмом процесса ввиду полной неизученности последнего.

В нескольких экспериментах нами был надежно установлен факт постепенного увеличения скорости выделения газообразных продуктов при радиолизе NH_4ClO_4 в ряду контактирующих с ним полупроводников с уменьшающейся параллельно по ряду работой выхода электронов из полупроводника. В связи с этим становится желательным получение данных о накоплении молекулярных и ионных продуктов при радиолизе смесей NH_4ClO_4 с примесями и о влиянии на процесс величины мощности дозы облучения.

Как уже было отмечено выше, имеющиеся в литературе данные указывают, что отношение между донорно-акцепторными свойствами примесей и характером (направлением) влияния их на скорость процессов для радиолиза и термического разложения и противоположно. В силу недостаточного числа изученных систем говорить об общности этого явления еще рано, однако, оно наблюдалось для всех изучавшихся составов. Сравнение выводов о вероятном механизме радиолиза солей с подобным для термолиза показывает, что причины наблюдаемого различия во влиянии примесей могут быть связаны с различием в элементарных стадиях возбуждения электронов в обоих случаях.

Для радиолиза вследствие высокой энергии квантов возможны процессы IV, V, а ввиду низких температур — стадия III, которая либо невозможна, либо менее вероятна при термолизе солей. В области же высоких температур термолиза, когда вероятность захвата электрона ловушкой A^- мала, более вероятен термический распад радикала $A^\bullet$. При этом вследствие обратимости стадии I скорость реакции типа $A^\bullet (+A^\bullet) \rightarrow \text{Pr}_1$ падает в присутствии доноров, как уже отмечалось ранее.

IV. Влияние электрического и магнитного полей на разложение твердых веществ

Для изучения механизма влияния гетерофазных примесей и изучения механизма разложения твердых веществ представляет большой интерес попытка изменения скорости разложения под действием внешних электрического и магнитного полей. Такое влияние в принципе должно иметь место постольку, поскольку элементарные стадии фотохимического, радиационного и термического разложения включают процессы возникновения, гибели и транспорта частиц, обладающих электрическим зарядом. Однако, по-видимому, в связи с экспериментальными трудностями и новизной соответствующих теорий даже в физике твердого тела подобных работ проведено мало.

Применяя современные представления физики твердого тела и рассмотрев экспериментальные данные по изменению свойств твердого тела при наложении полей, можно выделить следующие возможные причины их влияния на химические процессы разложения.

1. *Влияние полей на транспорт ионов и электронов.* Интересные эффекты в этом направлении наблюдались при фотолизе галогенидов серебра [125—126]. Так, Кляйн и Мотеджес [125] наблюдали смещение фотолитического серебра в кристаллах AgBr в катодную область при наложении постоянного электрического поля. Это подтверждает наличие ионной стадии фотолиза. Применяя синхронизованные импульсы света и напряжение, Хейнс и Шокли [126] наблюдали смещение фотоэлектронов в AgCl электрическим полем, что выражалось в появлении колонок фотолитического серебра, прораставших вглубь кристалла в направлении, противоположном полю. При дополнительном наложении магнитного поля колонки искривлялись.

Из этих опытов оказалось возможным вычислить подвижность фотоэлектронов. Кроме того, они указывают на участие свободных электронов в разложении.

Эти и некоторые другие работы подробно описаны в обзоре [43], и мы не будем на них подробно останавливаться, отметим лишь, что в них описаны эффекты, зависящие от направления электрического и магнитного полей. Эти эксперименты имеют большое значение для определения механизма фотолиза. Подобные же исследования, как отмечалось выше, можно поставить для определения механизма фотосенсибилизации «толстыми» слоями красителей. Для этого можно накладывать синхронизованное с импульсами света электрическое поле определенной полярности на образец типа «сэндвич», состоящий из слоя светочувствительной соли и слоя сенсибилизатора. Если для исследований выбрать свет неактивный для несенсибилизированного фотолиза, то при положительной полярности нанесенного на краситель полупрозрачного электрода транспорт электронов к разлагаемому веществу будет затруднен. Наличие влияния поля обеих полярностей укажет на механизм передачи электрона, а отсутствие эффекта — на механизм передачи энергии.

Принципиально подобные описанным выше для фотолиза опыты по влиянию постоянного электрического поля на термическое разложение $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, PbN_6 , AgN_3 были проведены нами [127]. Найденное в этой работе небольшое зависящее от полярности поля изменение скорости разложения, возможно, связано с зарядением вещества в поле. Однако нам не удалось в специальных опытах под микроскопом наблюдать быстрое разложение оксалата серебра у одного из полюсов.

Эффект, основанный на перемещении электронов в электрическом поле для случая адсорбции на полупроводниках, предсказан теоретически Ф. Ф. Волькенштейном и В. Б. Сандомирским [128]. Экспериментальное обнаружение этого явления для случая адсорбции метилового спирта на германии принадлежит Н. П. Кейер и Э. П. Михеевой [17]. Подобными причинами, по-видимому, обусловлено влияние электрического поля на катализ в работах Стадника П. М. и сотрудников [130—131] и других [132—133].

2. Возникновение добавочных носителей при наложении электрического поля

Изменение концентрации заряженных дефектов решетки, а следовательно, и изменение скорости разложения твердого тела может произойти в сильных полях вследствие эффекта Штарка и электрической ионизации. Но уже при меньших полях наступает пробой по другим причинам [134]. При еще меньших напряженностях начинает действовать механизм термоэлектронной ионизации Френкеля. Этот механизм состоит в том, что внешнее электрическое поле увеличивает энергию электрона

в атоме на величину $2e \sqrt{\frac{eE^*}{\epsilon}}$, уменьшая энергию, необходимую для отрыва электрона тепловым возбуждением в $e^{2e} \sqrt{\frac{eE}{\epsilon}}$ раз [134].

Под влиянием электрического поля может облегчаться распад экситонов [135] и ионизация примесных центров [82]. Соответствующее изменение сопротивления при наложении поля может обнаружиться уже при очень небольших напряженностях (порядка 1 в/см для InSb [36].

В работе [137] подобные соображения использованы для объяснения ускорения термического разложения оксалата серебра при пропускании через него электрического тока. Возникновение добавочных носителей может быть, кроме того, вызвано ударной ионизацией возбужденного носителя тока, если соответствующая зона шире, чем энергия ионизации валентного или примесного электрона [134].

Наложение внешнего электрического поля приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны по принципу неопределенности [138, 139] (эффект Франца—Келдыша). Теория этого эффекта и все экспериментальные данные относятся к поглощению света. В работе Л. В. Келдыша [138], однако, содержится замечание, что аналогичный сдвиг должен наблюдаться и для более низкой границы, соответствующей поглощению с участием фононов. В полях $\sim 10^5$ в/см величина сдвига полосы поглощения согласно теоретическим оценкам составляет 10^{-2} эв при эффективной массе электрона $m^* = m \approx 10^{-27}$ г. В ряде работ по электрооптическому эффекту, действительно, найдены такие сдвиги [140—142].

По мнению авторов [143], найденный ими сдвиг полосы поглощения CdS в полях $\sim 10^3$ в/см может быть теоретически объяснен с использованием тех же принципов, которыми пользовались Франц и Келдыш.

Магнитное поле, наоборот, увеличивает ширину запрещенной зоны [142]. Теоретический расчет дал для сдвига полосы поглощения величину $3,8 \cdot 10^{-7}$ эв/гс для InSb. Экспериментальное значение — $2,3 \cdot 10^{-7}$ эв/гс, т. е. этот эффект может наблюдаться только в достаточно сильных полях (10^4 гс) даже для полупроводников с малой эффективной массой электронов. С увеличением m^* эффект уменьшается. Кроме того, наложение магнитного поля [116] или скрещенных электрического и магнитного полей [144] может снять запрет для переходов с изменением спина, например для синглет-триплетных переходов. Это также может уменьшить энергию для возбуждения электрона и привести к сенсibilизации разложения. Подобными представлениями пользуются для объяснения каталитического действия парамагнитных примесей [116].

3. Изменение времени жизни носителей τ и длины свободного пробега (λ) слабым магнитным полем

Имеются работы [145—146], в которых наблюдались изотропные фотомагнитоэлектрические эффекты. Наличие этих эффектов, как справедливо отмечается [146], можно объяснить только влиянием магнитного поля на процессы рождения или гибели носителей тока. По мнению авторов [146], поле влияет на распад экситонов, увеличивая их время жизни и вероятность распада с образованием носителей тока. Влияние на процессы зарождения возможно по механизмам, описанным выше

*) Здесь e — заряд электрона, E — напряженность электрического поля, ϵ — диэлектрическая постоянная.

(см. п. 2), и требует сильных магнитных полей. Эффекты же, описанные в [146], наблюдались при слабых полях (до 3000 эрстед), поэтому более вероятное влияние поля на гибель носителей, т. е. на τ и l . Это может, например, иметь место вследствие искривления траекторий свободных электронов или дырок на пути между двумя ловушками при наложении магнитного поля.

Если термическое разложение, действительно, идет через возбуждение электронов в зону проводимости, то магнитное и электрическое поле должны оказывать влияние на его скорость по описанным выше

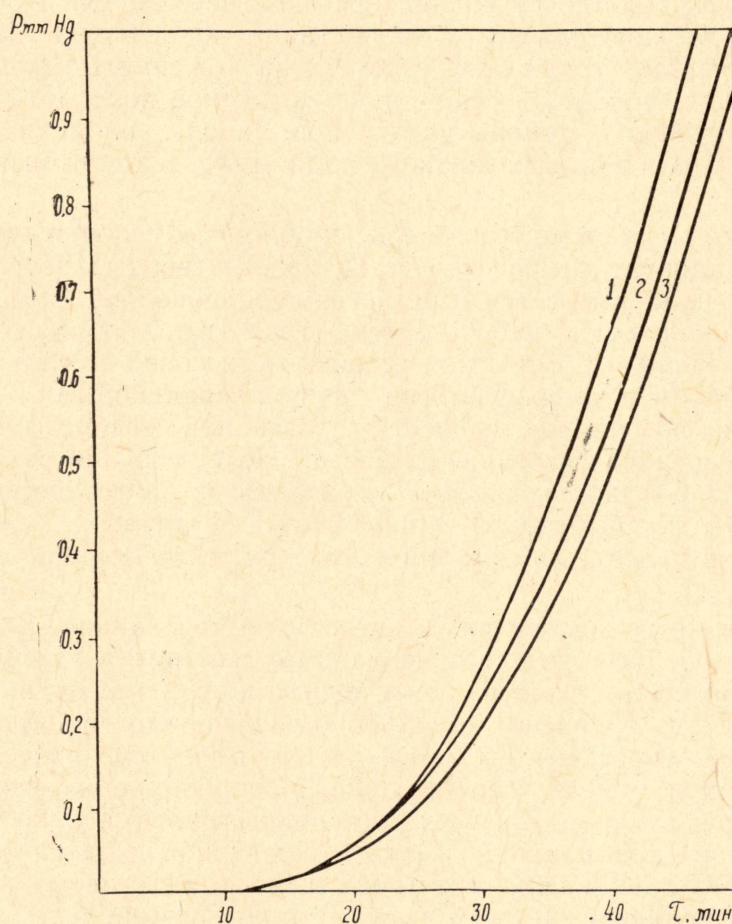


Рис. 3. Влияние электрического (около 10 кВ/см) и магнитного (около 1100 эрстед) полей на термическое разложение оксалата серебра: 1 — при наложении электрического поля; 2 — без поля; 3 — при наложении магнитного поля

механизмам. Кроме уже упомянутых экспериментов [127, 137], мы поставили специальные опыты по обнаружению изотропных эффектов при термическом разложении $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, AgN_3 и BaN_6 [147]. При этом найдено, что наложение постоянного электрического поля напряженностью $\sim 10^4$ в/см на указанные соли вызывает небольшое ускорение их термического разложения. На рис. 3 показаны результаты для $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Подобные результаты получены при нескольких температурах и на других солях. Наложение же магнитного поля напряженностью 1100 эрстед вызвало замедление разложения $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (рис. 3), ускорение — BaN_6 и не повлияло на термическое разложение AgN_3 . Исходя из постулированного механизма разложения этих солей [2, 101—103] и отличий

в лимитирующей стадии для BaN_6 [103], можно сделать вывод, что электрическое поле ускоряет термолиз этих трех солей, увеличивая вероятность возбуждения электрона с аниона. Для проверки этой точки зрения могло бы служить определение энергии активации разложения в поле и без поля. В случае $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ нам удалось определить уменьшение этой величины при наложении электрического поля ($\Delta E \approx 1$ ккал). В других случаях разброс экспериментальных данных был значительно больше, так что мы могли установить только знак эффекта.

Различное влияние магнитного поля на все три вещества можно объяснить, если принять, что магнитное поле изменяет (увеличивает) время жизни свободных электронов. Это при неизменной интенсивности возбуждения должно привести к возрастанию концентрации электронов, что должно вызвать увеличение скорости разложения BaN_6 и уменьшение ее в случае $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и AgN_3 , т. е. магнитное поле должно влиять так же, как добавки — доноры электронов. Такой параллелизм во влиянии добавок [101—103] и магнитного поля [147], действительно, наблюдается.

Как видно из настоящего обзора, проблеме изменения термической, фото- и радиационно-химической устойчивости твердых неорганических соединений с полярными связями посвящено довольно большое количество опубликованных работ. Почти весь этот материал относится, однако, к изменению термической устойчивости солей со сложным анионом гомофазными и гетерофазными полупроводниковыми примесями и к изменению фоточувствительности галогенидов серебра гомофазными примесями и органическими красителями. По остальным разделам (изменению радиационно-химической устойчивости, фоточувствительности в присутствии гетерофазных неорганических добавок, термической устойчивости в присутствии органических красителей) работ еще крайне мало.

Представляется желательным восполнение названного пробела, так как это поможет разобраться в механизмах изменения устойчивости не только еще экспериментально неизученных процессов, но и дает богатый материал для сравнений с подробно изученными процессами.

В данном обзоре мы пытались рассмотреть имеющиеся данные в рамках зонной модели твердого тела, причем приняли единую схему (механизм) разложения для всех трех процессов, несколько модифицированную лишь для радиолиза солей. Первичной стадией этого механизма является возбуждение электрона и переход его от аниона к катиону, причем в большинстве случаев эта стадия должна быть обратимой. Эта упрощенная схема, по-видимому, наиболее приложимая к бинарным соединениям, позволяет объяснить экспериментальные данные по изменению устойчивости и для более сложных веществ, однако реальный механизм разложения во многих случаях, видимо, значительно отличается от нее. Это, например, показано для фотолиза и радиолиза азидов и других солей со сложными анионами [148, 122, 43].

Механизм термического разложения также нельзя считать твердо установленным.

Так, В. И. Ошеров [149] считает, что первой стадией термического разложения является не переход электрона в зону проводимости, а смещение иона, причем переход электрона в зону проводимости не является обязательным. Эта точка зрения представляется нам весьма интересной, но ее нужно согласовать с имеющимися экспериментальными данными и поставить дополнительные эксперименты.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Болдырев. Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых тел. Изд-во ТГУ, Томск, 1963.
2. Ю. А. Захаров, Г. Г. Савельев. Кинетика и катализ, 7, 55, 1966.
3. Г. Г. Савельев, Ю. А. Захаров. Изв. вузов, Хим. и хим. технология, 7, 768, 1964.
4. Ю. А. Захаров. Диссертация, Томск, 1963; С. М. Рябых. Диссертация, Томск, ТПИ, 1968; Г. Т. Шечков. Диссертация, Томск, 1969.
5. B. L. Evans, P. Gray, A. D. Joffe. Chem. Rev., 55, 515, 1959.
6. P. Gray. Quant. Rev. Lond. Chem. Soc. 17, 441, 1963.
7. В. В. Болдырев. Тезисы Всесоюзной конференции по химии твердого тела, Москва, 1965.
8. McLaren, G. Rogers. Proc. Roy. Soc., A246, 250, 1958.
9. Bartlett, F. C. Tompkins, A. D. Joung. Proc. Roy. Soc., A246, 206, 1958.
10. A. Galwey, P. Jacobs. Trans. Farad. Soc., 55, 1165, 1959.
11. Ю. А. Захаров, Г. Г. Савельев, В. В. Болдырев. Кинетика и катализ, 5, № 5, 1964.
12. Ю. А. Захаров, А. А. Кабанов. ЖФХ, 38, в. 12, 1964.
13. Ю. А. Захаров, Г. Г. Савельев, В. К. Журавлев, В. В. Болдырев. Кинетика и катализ, 6, № 3, 1965.
14. Ю. А. Захаров, Г. Г. Савельев. Кинетика и катализ, 6, № 4, 1965.
15. Г. Г. Савельев, Ю. А. Захаров, Г. Т. Шечков, Р. А. Васюткова. Изв. ТПИ, 151, 53, 1966.
16. Х. А. Захаров, Г. Т. Шечков. ЖФХ, 41, 1691, 1967.
17. Ю. А. Захаров, Е. Б. Чернов. Настоящий сборник, стр. 135.
18. Ю. А. Захаров, С. М. Рябых. Изв. ТПИ, 199, 71, 1969.
19. Р. А. Васюткова, Г. Г. Савельев, Ю. А. Захаров. Настоящий сборник, стр. 131.
20. Ю. А. Захаров, Г. Г. Савельев. Кинетика и катализ, 5, № 4, 1964.
21. F. C. Tompkins, P. W. Jacobs, T. Kureishy. Sci Technol. Aerosp. Rept., 2, (15), 1905, 1964.
22. F. C. Tompkins, T. Kureishy. J. Chem. Soc., 4792, 1964.
23. F. Solymosi, K. Dobo. Preprint of 5-th Symp. on React. Solids, Munich, 1964.
24. K. Torkar, O. Heiss, A. Isenberg. 5-th Symp. on React. of Solids, 1964.
25. M. Freed. J. Phys. Chem., 69, 450, 1965.
26. В. П. Корниенко, М. Н. Дубровская. Укр. хим. журнал, 29, 262, 1963; 29, 270, 1963.
27. G. Rienacker. Z. Chemie, 4, 181, 1964.
28. W. Langebeck, G. Kraus. Z. anorg. allg. Chemie, 327, 2, 1964.
29. W. Langebeck, H. Dreuer. Z. anorg. allg. Chemie, 329, 179, 1964.
30. Ю. А. Захаров, С. М. Рябых. Х. В. Э., 4, № 5, 1970.
31. Ю. А. Захаров, С. М. Рябых, В. А. Невоструев. Сб. Трудов IV Коорд. Совещ. по физике неметал. крист. Киев, Наук. думка, 1969.
32. Ю. А. Захаров, С. М. Рябых, Г. Г. Савельев. Настоящий сб. стр. 107.
33. S. K. Deb, B. L. Evans, A. D. Ioffe. VIII Symp. on comb., N. Y. Baltimore, 829, 1962.
34. Chem. Abstr., 11, 337 d, 1965.
35. Fleer, Phys. Stat. Solidi, 5, 303, 1963.
36. J. Phot. Sci., 12, № 5, 1964.
37. J. Cunningham. J. Chem. Phys., 41, 3522, 1965.
38. В. В. Болдырев, В. М. Лыхин, А. Н. Обливанцев, К. М. Салихов. Кинетика и катализ, 7, 432, 1966.
39. Х. С. Багдасарьян. Успехи химии, 8, 1617, 1939.
40. А. Н. Теренин. Фотохимия красителей, М., 1947.
41. Mees C. E. K., The Theory of Photographic Processes, London, 1954.
42. В. Н. Carrol, W. West Photogr. Sensitiv., 161—182, 1951. (Перевод в сб. Физическая химия фотографич. процессов, ИИЛ, М., 1954, стр. 242).
43. В. В. Свиридов. Фотохимия и радиационная химия неорганич. веществ. «Высшая школа», Минск, 1964.
44. A. Terenin, I. Akimov. Z. phys. Chem., Leipzig, 217, 307, 1961.
45. W. West. J. Phys. Chem., 66, 2398, 1962.
46. A. Terenin, I. Akimov. J. Phys. Chem., 69, 730, 1965.
47. J. Bourdon. J. Phys. Chem., 69, 705, 1965.
48. R. Nelson. J. Phys. Chem., 69, 714, 1965.
49. H. Meier. J. Phys. Chem., 69, 719, 1965.
50. G. Scheibe. Z. Electrochem (см. [42] стр. 219), 56, 723, 1952.

51. H. Meier. *Angew. Chem.*, **77**, № 15, 1965.
52. H. Meier, *Z. Wiss. Photogr.*, **58**, № 9—12, 1965.
53. S. E. Sheppard. *Chem. Rev.*, **4**, 340, 1927.
54. R. W. Gurney, N. F. Mott. *Proc. Roy. Soc.*, **A164**, 151, 1938.
55. J. W. Mitchell. *J. Phot. Sci.*, **6**, 57, 1958.
56. G. Scheibe, F. Dorr. Цитируем по H. Frieser, A. Graf, D. Eschrich. *Z. Electrochem.*, **65**, 870, 1961.
57. G. Scheibe. *Z. angew. Chemie*, **63**, 174, 439, 1951.
58. Я. Тауц. Фото- и термоэлектрич. явления в полупроводниках, ИЛ, М., 1962, стр. 141.
59. И. А. Акимов, А. Н. Теренин. *ДАН СССР*, **165**, 1332, 1965.
60. Frank, Teller. *J. Chem. Phys.*, **6**, 861, 1938.
61. H. Frieser, A. Graf, D. Eschrich. *Z. Electrochem.*, **65**, 870, 1961.
62. П. В. Мейкляр, Б. И. Степанов. *ЖФХ*, **21**, 15, 1947.
63. F. Seitz. *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 328, 1951.
64. W. F. Berg. «Phot. Scien. Symp. Zurich, 1961». Focal Press, L., 1963, P 68. Цитируем по [47].
65. W. West, B. H. Carroll. *J. Phys. Chem.*, **57**, 797, 1953.
66. В. В. Свиридов. В [43], стр. 175.
67. X. С. Багдасарьян. *ЖФХ*, **19**, 266, 1945.
68. X. С. Багдасарьян. *Журн. научн. и прикладн. фотографии и кинематограф.*, **3**, (5), 381, 1958.
69. K. C. Nelson. *J. Opt. Soc. Amer.*, **48**, 1, 1958.
70. В. В. Болдырев, И. В. Шмидт, В. И. Письменко, М. С. Шварцберг, И. Л. Котляревский, В. Н. Андриевский, В. Ф. Комаров. *Кинетика и катализ*, **6**, (4), 766, 1965.
71. Ю. Н. Сухушин, Ю. А. Захаров. *ХВЭ*, 1970 г. (в печати).
72. B. L. Evans, A. D. Ioffe. *Proc. Roy. Soc.*, **A250**, 346, 1959.
73. С. З. Рогинский, Е. И. Шульц. *Укр. хим. журн.*, **3**, 177, 1937.
74. F. Solymosi, N. Krix. *Mag. Kem. Folyoirat*, **68**, № 9, 1962.
75. F. Solymosi, N. Krix. *J. Catalysis*, **1**, 468, 1962.
76. Ф. Шольмоши, Л. Ревес. *Кинетика и катализ*, **4**, 88, 1963.
77. F. Solymosi, N. Krix. *Acta Chem. Acad. Sci Hung.*, **34**, 241, 1962.
78. F. Solymosi, N. Krix. *Mag. Kem. Folyoirat*, **68**, 241, 1962.
79. F. Solymosi. *Comb. and Flame*, **9**, 141, 1965.
80. Z. Bircumshaw, B. Newman. *Proc. Roy. Soc.*, **A227**, 228, 1955; **A227**, 115, 1954.
81. A. Galwey, P. Jacobs. *Trans. Farad. Soc.*, **56**, 581, 1960.
82. P. Jacobs, A. Kureishy. *J. Chem. Soc.*, 557, 1962.
83. Б. М. Царев. Контактная разность потенциалов и ее влияние на работу электровакуумных приборов. Гостехиздат, М., 1955.
84. А. И. Губанов. Теория выпрямляющего действия полупроводников. Гостехиздат, М., 1956.
85. Полупроводники в современной науке и технике, 1, под ред. Иоффе А. Ф., М.—Л., 1957.
86. А. Ф. Иоффе. Полупроводники в современной физике, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1954.
87. В. К. Субашиев. Полупроводниковые диоды и триоды в науке и технике, в. 7, Л., 1957.
88. С. М. Рывкин. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. Физматгиз, М., 1963, стр. 318.
89. А. П. Максименко, В. Н. Твердохлебов. *Изв. вузов, Физика*, № 1, 84, 1964.
90. F. Solymosi, L. Revesz. *Nature*, **69**, № 5, 1963.
91. Solymosi, L. Revesz. *Z. anorg. all. Chem.*, **322**, № 1—2, 86—100, 1963.
92. F. Solymosi, L. Revesz. *Nature*, **192**, 64, 1961.
93. I. Makushima, I. Joheda, J. Soida. *Actes d. deuxieme congres (Intern) Catalyse*, 617, I, Paris, 1960.
94. F. Solymosi, N. Krix. *Mag. Kem. Folyoirat*, **68**, 241, 1962.
95. C. Otto, H. Frey. *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 434, 1923.
96. C. Otto, H. Frey. *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 266, 1924.
97. Titani, Fucushima, Noribe, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **25**, 245, 1952.
98. A. Simchen, A. Glasher. *Bull. Phem. Soc. Frans.*, **20**, 127, 1953.
99. S. Patai, E. Hoffmann. *J. Chem. Soc.*, 1797, 1955.
100. S. Patai. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5098, 1950.
101. Ю. А. Захаров, Г. Г. Савельев, Э. С. Курочкин. *Известия ТПИ, Томск*, **151**, 52, 1965.
102. Ю. А. Захаров, Э. С. Курочкин, Г. Г. Савельев, Ю. Н. Руфов. *Кинетика и катализ*, **7**, № 3, 1966.

103. Ю. А. Захаров, Г. Г. Савельев, Е. Б. Чернов. Изв. ТПИ, Томск, 151, 32, 1965.
104. A. Glasner, A. Makovsky. J. Chem. Soc., 1606, 1954.
105. С. З. Рогинский, Е. И. Шульц. Укр. хим. журнал, 3, 177, 1937.
106. R. Hill. Trans. Farad. Soc., 53, 1135, 1957.
107. R. Hill. Trans. Farad. Soc., 54, 695, 1958.
108. R. Hill, I. Welsh. Trans. Farad. Soc., 56, 1059, 1960.
109. A. Hermony, A. Salman. Bull. Res. Council Israel, Ser. A. Chem., 11A, 198, 1962.
110. A. Hermony, A. Salman. VII Symp. on comb. Baltimore, 672, 1962.
111. А. В. Раевский, Г. Б. Манелис. ДАН СССР, 151, № 4, 1963.
112. M. Evans, R. Beyer, L. McCulley. 40, № 9, 1964.
113. Kuratani Kenji. Rept. Aeronaut. Res. Inst. Univ. Tokyo, 28, № 4, 1962.
114. H. Osada, E. Sakamoto. J. Ind. Expl. Soc. Japan, 24, № 5, 1963.
115. Справочник химика. Изд-во Химия, М., 1963.
116. А. А. Берлин, С. И. Басс. Теоретич. и эксп. хим., 1, 151, 1965.
117. H. de Boer, E. Verwey. Proc. Phys. Soc., 49, 59, 1937; N. F. Mott. Ibid., A62, 416, 1949.
118. Ю. А. Захаров, В. А. Невоструев. Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технолог., 11, № 2, 1968.
119. Ю. А. Захаров, В. А. Невоструев. 42, № 2, 1968.
120. В. А. Невоструев, Ю. А. Захаров. Кинетика и катализ, 8, 211, 1967.
121. Ю. А. Захаров, В. А. Невоструев. Тр. межвуз. конференц. по рад. физике, Томск, 1967, изд. ТГУ, 1970 г.
122. Ю. А. Захаров, В. А. Невоструев. Настоящий сборник, стр. 60.
123. I. Cunningham. J. Phys. Chem., 87, 1772, 1963.
124. I. Cunningham. J. Phys. Chem., 66, 779, 1962.
125. E. Klein, K. Matejec. Z. Electrochem, 63, 883, 1959; Naturwiss, 46, 225, 1959.
126. J. Haynes, W. Shockley. Phys. Rev., 82, 935, 1951.
127. Г. Г. Савельев, Ю. А. Захаров, В. Б. Спица. ЖФХ, 39, 2808, 1965.
128. Ф. Ф. Волькенштейн, В. Б. Сандомирский. ДАН СССР, 118, 960, 1958.
129. Э. П. Михеева, Н. П. Кейер. Кинетика и катализ, 5, 748, 1964.
130. П. М. Стадник, Фенчик. Укр. хим. журн., 27, 3, 1961. Кин. и катализ, 2, в. 4, 1961.
131. П. М. Стадник, Е. Ю. Секереш. Кин. и катализ, 5, 430, 1964.
132. Л. М. Дмитриенко, С. С. Лачинов, Р. Ф. Сивякова. Кин. и катализ, 6, в. 1, 1965.
133. Г. Близнаков, Д. Лазаров, Е. Лазарова. Изв. ин-та, общ. и неорг. хим. БЪЛГ АН, 2, 1964.
134. А. Ф. Иоффе. Физика полупроводников. Изд. АН СССР, М.—Л., 1957.
135. А. С. Зинец, Г. П. Пека, Ю. И. Карланин. ФТТ, в. 12, 1964.
136. А. Г. Чебан. ФТТ, 7, 1303, 1965.
137. Ю. А. Захаров, А. А. Кабанов, А. М. Трубицын. Изв. вузов, Хим. химич. технолог., 8, 529, 1965.
138. Л. В. Келдыш. ЖЭТФ, 39, 1138, 1958.
139. W. Frauz. Z. Naturforsch., 13a, 484, 1958.
140. E. Gutsche, H. Zauge. Phys. Stat., 4, K21, 1964; Solidy, 13(2), K131, 1966.
141. К. И. Брицин, А. А. Смирнов. ФТТ, 8 (1), 163, 1965.
142. В. С. Вавилов. Действие излучений на полупроводники. Физматгиз, М., 1963, стр. 33.
143. К. И. Брицин, Б. А. Волков, Матвеев, А. А. Смирнов. ФТТ, 7, (8), 2536, 1965.
144. А. Г. Аронов, Г. Е. Пикус. ФТТ, 8, № 1, 1966.
145. A. Luysckx, G. Zontil. Chem. Abstr., 63, 6445, 1965.
146. Е. Л. Франкевич, Е. И. Балабанов. ЖЭФТ. Письма в ред., 1, 33, 1965, ФТТ; 8 (3), 855, 1966.
147. Г. Г. Савельев, В. П. Гребень. Доклад на конференции молодых ученых-химиков в г. Томске, 1966.
148. Ю. А. Захаров, В. А. Невоструев. УХ., 37, 143, 1968.
149. В. И. Ошеров. Теорет. и экспер. хим., 1, 436, 1965.