

УДК 541.17

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

*A. A. Кабанов, E. M. Зингель*

Дан анализ работ по термическому разложению твердых веществ в условиях действия электрического поля (ЭП). Рассмотрено влияние ЭП на скорость разложения веществ. Обращено внимание на перспективность применения ЭП для изучения и управления скоростью ТР твердых веществ.

Библиография — 182 наименования.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1194
II. Примеры влияния ЭП на разложение твердых веществ . . . . .	1194
III. Пути воздействия ЭП на скорость разложения . . . . .	1196

### I. ВВЕДЕНИЕ

Успехи химии твердого тела (ХТТ) во многом<sup>1</sup> зависят от полноты проникновения в нее теории и экспериментальной техники физики твердого тела (ФТТ). Основная трудность здесь связана со спецификой задач ФТТ и ХТТ, требующих не только систематизации, но также анализа достижений физики применительно к задачам ХТТ. Настоящая работа посвящена частичному решению этого вопроса: разбору и систематизации возможностей электрического поля (ЭП) как метода исследования и способа управления скоростью ТР твердых веществ. При этом мы пренебрегаем магнитной составляющей переменных ЭП, как слишком малой для существенного влияния на физико-химические процессы в твердых веществах.

### II. ПРИМЕРЫ ВЛИЯНИЯ ЭП НА РАЗЛОЖЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Статья Белькевича и Осиновика<sup>2</sup> является, по-видимому, первой работой по исследованию ТР твердых веществ в ЭП. Авторы в интервале  $105 \div 120^\circ$ , в вакууме, исследовали объемным методом ТР оксалата серебра. Образцы готовили прессованием и зажигали между металлическими электродами. Хотя напряженность постоянно действующего ЭП была невелика (порядка  $3 \div 4 \text{ в/см}$ ) обнаружено явное влияние поля на процесс разложения. Без поля при достижении максимума скорости разложения образцы в указанной области температур не взрывались, а в поле, как правило, взрывались. Взрыв, по мнению авторов, не связан с электрическим пробоем образцов в момент сближения частиц серебра, хотя это и представляется наиболее вероятным. Нами<sup>3, 4</sup> также исследовано ТР оксалата серебра в постоянном ЭП напряженностью  $80 \text{ в/см}$ . Проведено три серии опытов: разложение без поля; в постоянно действующем поле и в поле, подаваемом периодически. Образцы непрерывно нагревали со скоростью  $0,5 \text{ град/мин}$  в вакууме  $10^{-3} \div 10^{-4} \text{ тор}$  до  $90^\circ$ . После этого ячейку изолировали от насосов, продолжали нагрев и изме-

ряли количество двуокиси углерода, образующейся до взрыва образцов. При разложении без поля образцы взрывались при  $143^\circ$ , с периодическим приложением поля — при  $130^\circ$  и с постоянным действием поля — при  $122^\circ$ . Таким образом, поле ускоряло достижение максимума скорости ТР препарата, при котором происходит взрыв оксалата серебра. Простой расчет теплового эффекта исключает объяснение наблюдавшегося явления за счет разогрева препарата током.

Боуден с соавт.<sup>5, 6</sup> изучал поведение монокристаллов азida серебра при  $-100 \div +50^\circ$  в условиях действия постоянного и переменного ЭП. При комнатной температуре в постоянном ЭП напряженностью менее  $250 \text{ в/см}$  кристаллы, зажатые между серебряными электродами, не взрывались, при большей же напряженности поля наблюдался взрыв. Перед взрывом сопротивление образцов резко уменьшалось до  $10^4 \text{ ом}$  и примерно через 45 сек. после этого кристаллы взрывались. Напряженность поля, необходимая для взрыва азida серебра, значительно возрастила с уменьшением температуры. Так, если при  $+50^\circ$  для взрыва требовалось  $19 \text{ в}$ , то при  $-45^\circ$  требовалось уже  $125 \text{ в}$ , а при  $-100^\circ$  надо было подать более  $400 \text{ в}$ . Расчеты показали, что перед взрывом в кристаллы поступало  $\sim 10^{15}$  электронов в секунду и что этого достаточно для разогрева их до температуры взрыва. Установлено, что падение сопротивления кристаллов перед взрывом не вызывается образованием пронизывающих кристалл дендритов серебра. Предположено, что падение сопротивления и взрыв азida серебра обусловлены инъекцией в ЭП электронов из электродов. Здесь же<sup>6</sup> указано, что аналогичные результаты получены Ивенсом и Иоффе для азida меди, а Бертьхольдом — для ацетиленида серебра. В дальнейшем Савельев с соавт.<sup>7-9</sup> установили, что постоянное ЭП ускоряет ТР азидов серебра, свинца и бария, а также оксалата серебра. Результаты исследования влияния ЭП на скорость ТР азидов подтвердили вывод, сделанный ранее на основе метода гомофазных добавок. В случае оксалата серебра поле влияло лишь на индукционный период разложения.

Сухушин с соавт.<sup>10</sup> исследовали поведение азидов свинца, серебра и таллия в сильном постоянном и импульсном ЭП. Обнаружено разложение азидов в ЭП с образованием газообразных и твердых продуктов, которое объяснено дискретным развитием электронных лавин и их химическим действием. Родственные результаты получены в работе<sup>11</sup>, где обнаружено неожиданное явление, затрудняющее изучение сегнетоэлектрических свойств нитрата калия в постоянном ЭП: после воздействия ЭП напряженностью  $1 \text{ кв/см}$  между платиновыми электродами появлялась э. д. с. в  $1 \text{ в}$ , которая медленно уменьшалась с течением времени, не исчезая даже после закорачивания образцов. Предположено, что причиной этого явления служит частичное разложение нитрата калия в ЭП на ионы калия, двуокись азота и молекулярный кислород с образованием электрохимической батареи. В работе<sup>12</sup> изучали термическое разложение  $\text{KMnO}_4$  при  $220^\circ$  в постоянном ЭП напряженностью  $250 \text{ в/см}$  и без действия поля. ЭП подавалось периодически (через 5 мин. на 15 сек.) в течение всего периода разложения. Максимум скорости разложения  $\text{KMnO}_4$  достигался при 54% без приложения поля, а в условиях действия ЭП — при 64% разложении препарата. Причем на скорость разложения  $\text{KMnO}_4$  ЭП в разные периоды времени влияло по-разному. Первые 25 минут ЭП вообще не влияло на скорость разложения, затем следовало ускорение ТР  $\text{KMnO}_4$ . В интервале 50—70 минут с начала разложения влияние ЭП приводило к стабилизации скорости. Без поля наблюдали плавное нарастание скорости разложения препарата до максимума.

Рассмотренные работы указывают на возможность сильного влияния ЭП на разложение твердых веществ. Общим недостатком опубликованных работ является поверхностный характер их содержания, направленного преимущественно на установление самого факта влияния ЭП на скорость ТР, тем не менее они дают возможность сделать вывод, что при помощи ЭП можно управлять этой скоростью. Для развития и углубления подобных исследований необходим анализ возможных путей влияния ЭП на скорость ТР, необходима систематизация достижений ФТТ в этой области с указанием возможностей их приложения в ХТТ.

### III. ПУТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭП НА СКОРОСТЬ РАЗЛОЖЕНИЯ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

На скорость ТР твердых веществ большое влияние<sup>13, 14</sup> оказывают точечные и линейные дефекты, а также состав атмосферы. Они же вызывают многие физические и физико-химические явления, что дает основу для обсуждения путей влияния ЭП на скорость ТР твердых веществ.

#### 1. Свойства кристаллов, выращенных в ЭП

Структура и габитус кристаллов играют<sup>15</sup> большую роль в кинетике их ТР. Поэтому, изменяя условия формирования кристаллов, можно изменить скорость ТР вещества. Изучению влияния ЭП и магнитных полей на различные физико-химические свойства растущих кристаллов уделяется все большее внимание<sup>15-17</sup>, так как этот метод управления свойствами кристаллов удобнее метода введения примесей при кристаллизации. Установлено, что ЭП оказывает существенное влияние на образование зародышей кристаллов и на кинетику кристаллизации. Несмотря на малую изученность этого вопроса, можно выделить три возможных пути влияния ЭП на формирование кристаллов: 1. Изменение<sup>18-21</sup> свойств воды (при выращивании кристаллов из водного раствора) под воздействием переменного ЭП в сочетании с его магнитной компонентой. 2. Влияние ЭП на габитус и структуру формирующихся кристаллов<sup>22-35</sup>. 3. Инициирование<sup>20</sup> ЭП химической реакции между растворителем и растворенным веществом, что приводит к захвату растущими кристаллами различных примесей.

Бесконтактный способ наложения ЭП на растворы (через стекло, воздух и др.) более популярен<sup>21, 23</sup>, чем контактный. Он дает лучшую воспроизводимость свойств выращенных кристаллов. При наложении ЭП на исследуемые вещества в предзародышевых группах атомов возникают различные виды поляризации: электронная, ионная и дипольно-ориентационная. Ориентация полярных молекул в поле происходит не мгновенно, что способствует формированию кристаллов с полярными частицами. В ЭП число центров кристаллизации вначале быстро растет, затем рост замедляется и, наконец, может полностью остановиться, достигая насыщения. Ориентирующее действие ЭП часто влечет за собой структурные изменения растворителя, что осложняет понимание механизма влияния поля на процесс кристаллизации. Характер изменения скорости образования центров кристаллизации под действием переменного поля зависит<sup>23</sup> от температуры.

Мелентьев и Козловский<sup>24</sup> исследовали влияние ЭП на кристаллизацию сульфида свинца из газовой фазы. Сульфид свинца испарялся при 850—900° и, осаждаясь на кварцевой подложке, кристаллизовался в постоянном ЭП. Поле напряженностью 2—3 кв/см существенно влияло на габитус и свойства растущих кристаллов. Например, твердость

кристаллов по Моосу значительно ниже у образцов, выращенных без поля; это связано с влиянием ЭП на плотность дислокаций. Постоянное и переменное ЭП в переохлажденных расплавах бетола, салола и пиперина снижают<sup>25</sup> температуру начала кристаллизации. Скорость перемещения слоев при спирально-слоистом росте кристаллов<sup>26, 27</sup> из газовой фазы может увеличиваться в постоянном ЭП, что влияет на плотность образующихся дислокаций. Изменение структуры и каталитических свойств  $\text{Cu}_2\text{O}$ , сформированной в ЭП при 1040°, обнаружили Стадник и Кузнецов<sup>28</sup>, объясняя его образованием твердого раствора внедрения с избытком ионов меди или кислорода.

В работах<sup>29–35</sup> обнаружено влияние ЭП на кристаллизацию аморфного селена и установлен ряд интересных фактов. Так, Геллер с соавт.<sup>29</sup> обнаружили, что ЭП напряженностью до 10 кв/см промышленной частоты при 50–90° увеличивает количество сферолитов в образцах селена с примесью брома и ускоряет их рост, в связи с поляризующим действием ЭП на молекулы селена. В постоянном поле напряженностью 180–360 в/см скорость кристаллизации селена обычно<sup>30, 31</sup> увеличивается, а при больших полях начинает уменьшаться. Рост сферолитов<sup>32, 33</sup> под действием ЭП происходит чаще (но не всегда) вдоль силовых линий поля, так как направление роста зависит от материала подложки. На слюдяной подложке наблюдается преимущественный рост сферолитов против силовых линий ЭП, на углеродной подложке — вдоль линий. Подобный результат получил Одобеску<sup>34</sup>, изучая влияние постоянного ЭП на кинетику кристаллизации селена из аморфного и жидкого состояний в интервале температур 150–190°. Он установил, что скорость кристаллизации селена зависит от направления ЭП, которое, действуя ориентирующее, облегчает процесс кристаллизации. Болотова с соавт.<sup>35</sup> обнаружили влияние выдержки жидкого селена в ЭП на его последующую кристаллизацию. При охлаждении на воздухе расплавов, не находившихся в поле, не образовывались кристаллы селена.

## 2. Влияние ЭП на электронные и ионные процессы в твердых веществах

Термическое разложение твердых веществ сопровождается различными<sup>1, 12, 14, 36, 37</sup> электронными процессами: возбуждением ионов с образованием экситонов, поляронов или свободных электронов, перемещением локального возбуждения кристалла с переносом заряда или только с переносом энергии, рекомбинацией возбужденных электронов, что для самоактивирующихся систем может<sup>38</sup> привести к люминесценции. Кроме люминесценции, перечисленные процессы вызывают и другие физические явления: изменение электронной и дырочной проводимости<sup>1, 12–14, 36, 37–39</sup>, изменение концентрации центров окраски<sup>13, 14</sup>, изменение магнитных свойств<sup>40</sup>. Одновременно с физическими процессами происходит химическое превращение исходных веществ, идущее через разрыв старых и возникновение новых химических связей, что означает<sup>41</sup> перераспределение зарядов, переход электронов из одного состояния в другое или квантово-механический резонанс.

Распространенным методом изменения концентрации свободных электронов в поверхностной области кристаллов является метод гетерофазных добавок, действие которых объясняется<sup>42, 43</sup> явлением перехода электронов в вещество с большей работой выхода. По нашему мнению<sup>44</sup>, здесь не учитываются, по крайней мере, еще две очевидных возможности: химическое взаимодействие добавки с разлагаемым веществом и влияние твердых продуктов разложения исходного вещества на

катализическую активность добавки. Подобно методу гетерофазных добавок, ЭП вызывает изменение концентрации свободных электронов в поверхностной области без изменения структуры твердых веществ. Разберем примеры влияния ЭП на различные физические явления, зависящие от точечных (в данном случае электронных) дефектов. (Влияние поля на люминесценцию будет разобрано особо).

Сильное ЭП может перевести<sup>40</sup> твердые вещества из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное путем генерирования электронов проводимости. Этот способ лучше введения примесей (гомофазных добавок), так как не искажает кристаллическую решетку, не изменяет химического состава вещества и характера распределения электронной плотности и, наконец, позволяет легко и обратимо управлять концентрацией электронов проводимости. ЭП способно вызвать диссоциацию экситонов большого радиуса, в результате чего экситонные полосы поглощения уширяются. Например, Томас и Хопфильд<sup>45</sup> обнаружили, что в сульфиде кадмия уже при напряженности поля в 500 в/см линии поглощения, соответствующие экситонам большого радиуса, уширяются и сливаются друг с другом. Гросс и Захарчена<sup>46</sup> подобный эффект наблюдали у закиси меди, но при 9 кв/см. Разница в величине поля увязывается с размерами экситонов: радиус экситонов в закиси меди вдвое меньше, чем у аналогичных экситонов (по спектру поглощения) в сульфиде кадмия, а энергия связи их примерно в 4 раза больше. Следовательно, для ионизации экситонов в закиси меди необходимо поле примерно в 8 раз более сильное, чем в сульфиде кадмия. Экспериментальные данные качественно соглашаются с этой грубой оценкой.

Кучеров с соавт.<sup>47</sup> и Ляшенко<sup>48</sup> установили, что электропроводность сульфида кадмия<sup>47</sup> и сульфида сурьмы<sup>48</sup> при приложении ЭП увеличивается со временем. Это объяснено диффузией примесей и адсорбированных газов в направлении поля, в результате чего уменьшается концентрация центров захвата свободных электронов и дырок. Вслед за ними Кох и Тредгольд<sup>49</sup>, а также Кунин с соавт.<sup>50</sup> наблюдали изменение электропроводности и цвета у монокристаллов SrTiO<sub>3</sub> в ЭП при повышенной температуре. Электропроводность в первые 1—2 минуты уменьшалась на порядок, но затем достигала величины, большей первоначального значения. Предполагается, что первоначальное снижение электропроводности связано с ионной поляризацией, а последующее увеличение — с ростом концентрации центров окраски V-типа, образующихся под действием ЭП и изменяющих цвет кристаллов. Резкое изменение электропроводности в процессе действия ЭП (электрическое старение) обнаружено и у монокристаллов рутила<sup>51</sup> при температуре 300°, что связывается с образованием новых донорных центров (дефектов) в кристаллической решетке и переходом от проводимости p-типа к проводимости n-типа.

Авторы работ<sup>52—54</sup> установили, что при помощи ЭП можно уменьшить величину потенциального барьера Δφ (разность работ выхода электронов) пары металл — диэлектрик не только за счет эффекта Шоттки, но и за счет эффекта проникновения внешнего ЭП в электроды. При этом при низких напряженностях (*E*) внешнего ЭП выполняется условие  $\Delta\phi \sim \sqrt{E}$ , а при высоких напряженностях —  $\Delta\phi \sim E$ . Эффект, обнаруженный авторами, может преобладать над эффектом Шоттки при высоких ЭП. Это явление полезно знать при изучении в ЭП ТР твердых веществ с низкоомными добавками. Не менее интересен эффект<sup>55</sup>, обнаруженный на β-каротине и селене. Поперечное постоянное ЭП, наложенное на продольное постоянное ЭП, вызывает в твердых веществах пе-

риодические колебания очень низкой частоты. На период наблюдаемых колебаний тока существенное влияние оказывают: величина напряженности поперечного поля, интенсивность и длина волны монохроматического освещения, температура образца и состав атмосферы. Авторы выдвинули две интересные гипотезы для объяснения обнаруженного явления: 1. В некоторых областях полупроводников вероятность локализации носителей заряда (электронов и дырок) может возрастать с увеличением напряженности поля и могут появиться локальные нестабильные области переменного сопротивления. 2. Причиной наблюдаемых колебаний тока может быть образование объемных зарядов. При этом внешнее поле будет нарушать равновесную плотность носителей тока локально.

Импульсное же ЭП и освещение вспышками ультрафиолетового света бромосеребряной фотографической эмульсии<sup>56</sup> вызывают физико-химические процессы, связанные с возникновением асимметрии фотопродуктов и уменьшением времени жизни генерированных светом электронов. Причем интенсивность этих процессов зависит от величины и длительности приложения ЭП.

В сильном ЭП длинноволновая граница собственного оптического поглощения полупроводников ( $\lambda_g$ ) должна<sup>57, 58</sup> смещаться в сторону больших длин волн (эффект Франца — Келдыша). Это объясняется наличием определенной вероятности туннельного просачивания электронов валентной зоны на запретные уровни в условиях действия ЭП. Иными словами, в сильном ЭП вследствие взаимодействия электронов с фотонами, обладающими большим импульсом, появляется вероятность возникновения электронно-дырочных пар из-за перехода части валентных электронов на запрещенные энергетические уровни. В результате этого процесса в полупроводнике появляются электроны над валентной зоной, для возбуждения которых в зону проводимости требуется меньшая энергия фотонов, чем для электронов валентной зоны. Поэтому и наблюдается сдвиг  $\lambda_g$  в сторону меньших энергий. По своему определению  $\lambda_g$  соответствует минимальной энергии фотонов, необходимой для возбуждения электронов из валентной зоны в зону проводимости кристалла. Сдвиг  $\lambda_g$  полупроводника можно наблюдать и по спектрам поглощения, и по спектрам отражения в постоянном и переменном полях. Серафин и Боттка<sup>59</sup> предложили аналитический метод интерпретации эффекта электроотражения в полупроводниках. При этом теория Франца — Келдыша расширена на большую часть индуцированных полем изменений спектров поглощения и отражения. Авторы показали, что сдвиг  $\lambda_g$  в поле происходит в сторону больших длин волн не всегда, а лишь в случае параболичности края полосы поглощения (или отражения). При седлообразном крае основной полосы сдвиг  $\lambda_g$  происходит в сторону меньших длин волн света. В вырожденных полупроводниках<sup>60</sup> (для них характерна высокая концентрация свободных носителей заряда) ЭП вследствие «разогрева» носителей заряда может сдвинуть  $\lambda_g$  гораздо сильней, чем при концентрации носителей, далекой от вырождения. Этот дополнительный сдвиг  $\lambda_g$  в поле для вырожденных полупроводников называется<sup>61</sup> смещением Бурштейна. Например, в InSb при  $n = 10^{19} \text{ см}^{-3}$  для 300° К сдвиг  $\lambda_g$  равен 0,50 эв из-за смещения Бурштейна и 0,18 эв для невырожденного состояния.

Эффект Франца — Келдыша нашел неоднократное<sup>62—66</sup> экспериментальное подтверждение как для атомных полупроводников (германий, кремний), так и для более сложных веществ с полярной связью: сульфидов, селенидов, теллуридов, арсенидов и др. типичных полупроводников. Например, Мосс<sup>62</sup> и Киреев с соавт.<sup>63</sup> измерили сдвиг края поглоще-

ния у GaAs, CdS и CdTe ЭП напряженностью 5 кв/см. Авторы указывают на хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными значениями сдвига  $\lambda_g$ . Обнаружено отличие результатов, полученных для пленок и монокристаллов. Интересна работа Днепровского с соавт.<sup>64</sup>, где наблюдали сдвиг края поглощения смешанных кристаллов полупроводников состава  $CdS_xCdSe_{1-x}$  при температуре жидкого азота в электростатическом поле напряженностью до 30 кв/см. Сдвиг  $\lambda_g$  у  $CdS_{0,5}CdSe_{0,5}$  составляет 30 Å при несколько меньшем ЭП, чем у кристаллов  $CdS_{0,7}CdSe_{0,3}$ , что авторы связывают с большей крутизной спектра поглощения образца. Наиболее полное исследование сдвига края собственного поглощения монокристалла ZnTe в ЭП напряженностью 60 кв/см представлено в работе Стрельцова и Фрейдина<sup>65</sup>. Сдвиг  $\lambda_g$  составляет 0,004 эв. По значениям сдвига рассчитана эффективная масса носителей заряда, равная  $m^* = 0,16m_0$ , что находится в хорошем соответствии с данными других работ. Смещение края поглощения в сторону больших длин волн приводит к изменению<sup>66</sup> коэффициента поглощения монокристаллов PbI<sub>2</sub> в переменном ЭП напряженностью  $2,85 \cdot 10^5$  в/см, что, по-видимому, является результатом влияния ЭП на переходы экситонов в основное состояние.

Не исключена возможность проявления эффекта Франца — Келдыша и у неклассических полупроводников, которые могут быть объектами изучения в химии твердого тела. Наиболее важным и перспективным является определение<sup>67,68</sup> эффективной массы свободных электронов и дырок из эффекта Франца — Келдыша: сдвиг длинноволновой границы поглощения  $\lambda_g$  по энергии обратно пропорционален приведенной эффективной массе носителей заряда. Можно получить информацию также о структуре валентных уровней и уровней зоны проводимости, вовлеченных в электронные переходы. Зная эффективную массу основных носителей заряда, можно<sup>69,70</sup> рассчитать (с использованием дополнительных данных по термо-э. д. с. и электропроводности) концентрацию и подвижность свободных носителей заряда, которые необходимы в анализе электронных процессов при ТР твердых веществ. В поле порядка  $10^5$  в/см величина минимального сдвига у полупроводников (по энергии) составляет<sup>67</sup> сотые доли эв, что значительно превышает величину возможного эффекта Штарка<sup>71</sup>, который также смещает  $\lambda_g$ . Метод определения эффективной массы носителей заряда при помощи эффекта Франца — Келдыша значительно проще и не менее точен, чем метод циклотронного резонанса<sup>72</sup>, являющийся классическим для этой цели.

Если через электронные, процессы осуществляется перераспределение химических связей, то через ионные процессы происходит перенос и перераспределение массы при разложении твердых веществ. Ионные процессы, лежащие в основе<sup>13, 14</sup> образования и роста зародышей новой фазы, происходят гораздо медленнее электронных, поэтому они часто являются лимитирующими элементарными стадиями ТР твердых веществ. Естественно, что ЭП, влияя на коэффициент диффузии и подвижность ионов, будет влиять и на скорость ТР твердых веществ. Разберем примеры этого.

Гегузин и Солунский<sup>73</sup> наблюдали эффект влияния постоянного ЭП напряженностью 100 в/см на кинетику развития диффузионной пористости в щелочно-галоидных кристаллах при температуре 650°. Предполагали, что ЭП, влияя на направленную диффузию заряженных вакансий, будет влиять и на процесс порообразования. Наряду с этим явлением, постоянное ЭП может влиять на фазовый состав твердых растворов. Так, Фрейманис с соавт.<sup>74</sup> установил, что в керамических образцах нио-

бата бария существуют две сегнетоэлектрические фазы с ромбической и тетрагональной симметрией. ЭП напряженностью 20—90 кв/см вызывает фазовые переходы ромбической симметрии в тетрагональную, или наоборот, в зависимости от ориентации кристаллов. Величина этого эффекта зависит от напряженности поля и энергетического состояния образцов. Влияние термообработки образцов на электрическое старение исследовано Харвудом<sup>75</sup> на примере рутила. Он установил, что наибольшие изменения электропроводности имеют место при приложении поля вдоль оси *c*, вне зависимости от направления, в котором выращивались кристаллы. Предполагалось, что ухудшение диэлектрических свойств рутила со временем электрического старения вызвано дрейфом каких-то ионов под действием приложенного ЭП. Этот эксперимент важен для изучения анизотропии ТР ионных кристаллов. Не менее актуален в практическом отношении вопрос влияния ЭП на процесс легирования. Павлиенко с соавт.<sup>76</sup> обнаружил, что скорость легирования кремния бором из газовой фазы зависит от ЭП, причем ЭП при высокой температуре дополнительно ионизирует бор в зазоре между электродами и при положительном потенциале на электроде вызывает ускоренную диффузию бора к кремнию. Техника меченых атомов дает возможность изучать скорость самодиффузии различных ионов по поверхности естественного скола монокристаллов в ЭП. Так, в работе<sup>77</sup> показано, что поле, ориентированное вдоль поверхности монокристалла NaCl, может изменить скорость самодиффузии ионов натрия и хлора. Поле же, ориентированное перпендикулярно поверхности, может повлиять на интенсивность «отсоса» этих ионов, диффундирующих по поверхности, в объем кристалла.

Термическое разложение некоторых ионных солей, например, перманганатов<sup>78, 79</sup>, сопровождается интенсивным растрескиванием и распылением кристаллов. Для изучения разложения подобных веществ с добавками и без добавок в ЭП представляют интерес результаты работы Кононова с соавт.<sup>80</sup>, изучавшего пылевынос из печи кипящего слоя при наличии сильного ЭП в рабочем пространстве реактора. Поле уменьшало пылевынос в 3—5 раз и вызывало коагуляцию частиц пыли размером от 40 до 80 мкм.

В работах<sup>81—83</sup> изучалось влияние ЭП на физико-химические свойства бромида серебра в условиях действия освещения. Хотя эти работы посвящены исследованию фотолиза, установленные в них факты влияния поля на ионные процессы полезны также для изучения ионных процессов при ТР. Например, Клейн и Мотеджес<sup>81</sup> изучали образование и рост зародышей серебра на микрокристаллах (зернах) галогенидов серебра. Если облучать зерно галогенида серебра в стационарном поле высокой напряженности (напряженность порядка 10 кв/см) импульсами ультрафиолетового света длительностью  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  сек, то можно добиться накопления фотоэлектронов на анодной стороне, а междуузловых ионов — на катодной стороне, без полного исчезновения этих носителей заряда в остальных частях зерна. В результате и на катодной и на анодной сторонах зерна создаются лучшие условия для образования зародышей по сравнению с остальными частями зерна. Формирование негативных центров при импульсном освещении фотографической эмульсии на основе бромистого серебра в условиях действия импульсного ЭП наблюдали Гамильтон и Бреди<sup>82</sup>. Они предложили метод расчета катионной проводимости. При комнатной температуре расчет дал величину проводимости, лишь на порядок отличающуюся от экспериментально полученной для монокристаллов бромистого серебра. На последних также обнаружена объемная диффузия<sup>83</sup> катионных вакансий, воз-

никающих в процессе фотохимического разложения. На одну сторону монокристалла наносили полупрозрачный металлический слой, на другую — сплошной слой серебра, полученного испарением в вакууме. Интенсивность света уменьшалась в  $e$  раз на глубине 1,5  $\mu\text{м}$ , но благодаря ЭП на другой стороне монокристалла шла темновая реакция, в результате которой постепенно просветлялся и исчезал слой серебра. Эта работа, видимо, первая, в которой экспериментально зафиксирована объемная диффузия катионных вакансий. Не менее важен вопрос о диффузии ионов в ЭП. Так, Арникар и Каур<sup>84</sup> изучали влияние гамма-излучения и ЭП на диффузию, меченую ионами  $^{45}\text{Ca}^{2+}$ ,  $^{90}\text{Sr}^{2+}$  и  $^{133}\text{Ba}^{2+}$ , через кальцит. Приложение ЭП напряженностью 27—100  $\text{kV}/\text{см}$  увеличивало коэффициент диффузии всех трех ионов как в направлении поля, так и в обратном направлении. Этот эффект объясняется увеличением вероятности диффузионных скачков ионов в ЭП. Исследования авторов имеют принципиальное значение, так как раньше<sup>85, 86</sup> в аналогичных экспериментах не наблюдали увеличения скорости диффузии и складывалось мнение, что ЭП не может влиять на коэффициент диффузии ионов.

Все эти наблюдения ценные и интересны для развития методики электрофизических исследований ТР твердых веществ в ЭП.

### 3. Влияние ЭП на дислокации

Влияние дислокаций на скорость ТР твердых веществ хорошо известно<sup>13, 87, 88</sup>. Разложение твердых веществ начинается обычно с поверхности в месте выхода дислокаций и распространяется по ним в объем вещества. Поэтому необходимо знать влияние внешнего поля на поведение дислокаций в твердых веществах. Спроулл<sup>89</sup> изучал на изогнутых при 220° кристаллах фтористого лития упругие деформационные эффекты как результат наложения ЭП. Установлено, что дислокации во фториде лития заряжены и могут перемещаться на поддающиеся измерению расстояния, а значительная часть механического напряжения имеет электростатическую природу. Наблюдаемое в кристаллах фторида лития смещение ЭП дислокаций достигает максимума в течение долей секунды. Избыток дислокаций одного знака в кубических кристаллах типа  $\text{NaCl}$  может даже нарушить симметрию и сделать кристалл анизотропным, что весьма интересно для исследования электрофизических свойств и разложения кристаллов. Перемещение дислокаций под влиянием постоянного ЭП напряженностью до 15  $\text{kV}/\text{см}$  приводит к уменьшению оптического пропускания хлоридом натрия света<sup>90</sup> с длиной волны 220 нм. Высокое ЭП вызывает также усиление поглощения света в этой оптической области. Движение заряженных дислокаций в ЭП напряженностью 8  $\text{kV}/\text{см}$  наблюдали по движению фигур травления под микроскопом Загоруйко<sup>91</sup> и Швидковский с соавт.<sup>92</sup> Определено минимальное поле, в котором наблюдалось движение дислокаций, равное 2  $\text{kV}/\text{см}$ . Предположено, что движение дислокаций вызывается электрострикцией, прямым действием электрических сил на заряженные дислокации или совместным влиянием обоих факторов. Используя аналогичную методику, Зуев и Турчинович<sup>93</sup> провели исследование движения дислокаций в кристаллах фторида лития в условиях действия постоянного ЭП. Авторы полагают, что ЭП снижает потенциальный барьер для термического освобождения дислокаций от центров закрепления. Влиянию ЭП на структурные изменения твердых веществ посвящена работа Трала и Стевелса<sup>94</sup>. У некоторых халькогенидных стекол авторы обнаружили явление перехода в два разных по электропроводности состояния при изменении ЭП. Причем электропроводность этих состояний мо-

жет отличаться на много порядков (до 7). Переход стекол из одного состояния в другое происходил за время  $\sim 10^{-6}$  сек. Так как электропроводность твердых веществ связана только с концентрацией зарядов и их подвижностью, то легко понять, что ЭП в данном случае резко изменяет условия для протекания ионных и электронных процессов.

#### 4. Влияние ЭП на люминесценцию

Начальная стадия ТР твердых веществ может<sup>38</sup> сопровождаться люминесценцией. Несмотря на большие возможности, которые открывает применение люминесцентных измерений, в экспериментальную технику ХТТ этот метод еще не вошел. Нам не известно ни одной работы по изучению ТР твердых веществ, в которой бы использовалось явление люминесценции. В изучении фотолиза твердых веществ есть примеры применения люминесцентных измерений, интересные и для исследования термического разложения. Например, Белоус и Чибисов<sup>95</sup> применили люминесцентные измерения при изучении фотолиза хлорида серебра. Авторы установили, что зародыши серебра в зависимости от размеров могут быть ловушками как электронов, так и дырок. Ловушками дырок являются обычно ассоциации, состоящие из нескольких атомов серебра предколлоидной и коллоидной дисперсности. ТР может сопровождаться люминесценцией в следующих случаях: 1. Термическое возбуждение сложных анионов самоактивирующихся<sup>38, 96</sup> неорганических соединений. Такие вещества содержат обычно металлы переходной группы с частично заполненной 3d-орбиталью. 2. ТР веществ с гомофазами добавками, которые могут быть центрами люминесценции. 3. ТР веществ в парах различных газов, адсорбция которых может<sup>97</sup> сопровождаться люминесценцией.

В связи с перспективностью люминесцентных измерений в исследовании механизма ТР полезно проанализировать пути влияния ЭП на процесс люминесценции твердых веществ. ЭП может быть источником специфического вида люминесценции твердых веществ — электролюминесценции. Электролюминесценция наблюдается приложении постоянного и переменного ЭП напряженностью в несколько кв/см. Яркость свечения при этом зависит от величины напряженности поля, его частоты и длительности воздействия. Особенно характерна она для переменных ЭП. Способностью к электролюминесценции обладают немногие кристаллофосфоры, и механизм возникновения свечения изучен еще далеко не полно. Афанасьева и Михо<sup>98</sup> наблюдали электролюминесценцию микрокристаллического порошка окиси алюминия с использованием прозрачного электрода. Яркость люминесценции экспоненциально связана с величиной возбуждаемого напряжения, что хорошо согласуется с представлением о неоднородном распределении поля в образце. Пороговое напряжение возникновения электролюминесценции таблеток ZnCdS снижалось<sup>99</sup> при облучении образцов светом в спектральной области возбуждения собственной или примесной фотопроводимости. Этим установлена связь между электролюминесценцией и фотопроводимостью образцов. Электролюминесценция обнаружена и у порошкообразной пятиокиси тантала<sup>100</sup> при возбуждении П-импульсами напряжения длительностью  $2 \cdot 10^{-3} \div 3 \cdot 10^{-2}$  сек. Предположение о неоднородном распределении ЭП в образцах дало возможность объяснить форму кривых разгорания люминесценции. Электролюминесценцию монокристаллов селенида кадмия при возбуждении переменным ЭП напряженностью 5—25 кв/см изучал Иванченко<sup>101</sup>. ЭП сильно нагревало кристаллы, и электролюминесценция наблюдалась при высокой температуре. Отме-

чено, что свободные электроды, генерируемые ЭП, и частично, тепловые, переходят из зоны проводимости на ионизированные акцепторные уровни. Предполагая, что люминесценция возбуждается разгоняемыми потоком электронами, Хениш<sup>102</sup> и Гуревич<sup>103</sup> предложили механизм электролюминесценции ZnS с примесью меди и хлора. Образующиеся при этом дырки локализуются на центрах свечения, а электроны выводятся из области возбуждения и захватываются ловушками.

Кроме инициирования электролюминесценции, ЭП может еще влиять<sup>104–109</sup> на интенсивность других видов люминесценции: термо-, фото- и радиолюминесценции. Это установлено, например, для Cu<sub>2</sub>O, ZnS и щелочно-галоидных кристаллов с добавками. Так, Пека<sup>104, 105</sup> наблюдала эффект действия постоянного ЭП напряженностью до 10<sup>6</sup> в/см на фотoluminesценцию закиси меди. Величина эффекта зависела от обработки поверхности, величины и знака ЭП, атмосферы присутствующего газа и от длины волны света, возбуждающего люминесценцию. Автор объясняет эту зависимость изменением условий аннигиляции экситонов по глубине экранирования на поверхности Cu<sub>2</sub>O. Буск с соавт.<sup>106</sup> получил температурную зависимость влияния ЭП на термолюминесценцию ZnS с добавками меди. Предполагают, что ЭП влияет на захват электронов центрами рекомбинации, которыми являются атомы меди, а это изменяет интенсивность термолюминесценции. Влияние ЭП на рентгенoluminesценцию фосфоров на основе KI–Tl при малых интенсивностях возбуждения противоречиво<sup>107</sup>. В момент воздействия поля наблюдается тушение свечения, но через некоторое время свечение усиливается. Такое сложное поведение свечения трудно интерпретировать, хотя наиболее вероятный механизм усиления интенсивности свечения — уменьшение ЭП безызлучательных рекомбинаций вне центров свечения. Результаты, полученные Денксом<sup>108</sup> на щелочных иодидах, активированных таллием, близки к данным работы<sup>107</sup>, но ЭП приводило здесь только к мгновенному ослаблению интенсивности таллиевого свечения, без последующего усиления. Наиболее полно влияние ЭП на радио- и термолюминесценцию изучил Волков с соавт.<sup>109</sup> на щелочно-галоидных сцинтилляторах. Наблюдался как положительный, так и отрицательный эффект влияния ЭП напряженностью до 50 кв/см. Совокупность различных экспериментальных фактов позволила авторам сделать вывод, что действие ЭП на радио- и термолюминесценцию сводится к перераспределению вероятностей излучательных и безызлучательных процессов. Из приведенных работ следует, что наиболее вероятным механизмом влияния ЭП на интенсивность люминесценции твердых веществ является смещение в ЭП облака квазисвободных электронов, что уменьшает их концентрацию в светящейся области кристаллофосфора и приводит к сокращению числа излучательных рекомбинаций. Влияние ЭП на люминесценцию можно использовать для изучения процесса рекомбинации электронов на поверхности кристаллов.

В работах<sup>110–115</sup> обнаружена возможность тушения ЭП фото-, термо- и радиолюминесценции сульфида цинка с примесями меди и хлора, а также щелочно-галоидных кристаллов. Так, Верещагин с соавт.<sup>110</sup> наблюдал тушение люминесценции в постоянном и импульсном полях одной полярности на порошке ZnS с примесью меди. Переменное ЭП приводило к кратковременному изменению яркости фотoluminesценции. Предложено несколько возможных механизмов тушения фотoluminesценции: 1) в области электролюминесценции ЭП ускоряет свободные электроны; 2) при низких напряженностях ЭП перемещает дырки, освобожденные из центров излучения теплом или светом, к центрам тушения; 3) при высоких напряженностях ЭП ионизирует центры свечения.

Тушение фотолюминесценции ЭП порошкообразного фосфора ZnS с примесью хлора<sup>111</sup> происходит по-разному в различных спектральных полосах. Предполагается, что полосы люминесценции обусловлены различными центрами свечения, отличающимися друг от друга энергетической структурой. Механизм тушения фотолюминесценции представлен через термоэлектрическое заполнение электронами центров свечения, ионизированных при фотовозбуждении. Однако аналогичный механизм может привести к усилению фотолюминесценции ЭП, если электронные уровни активатора в кристаллофосфоре будут находиться выше середины запрещенной зоны. Андрианов и Богачева<sup>112</sup> обобщили работы по влиянию ЭП на термовысвечивание активированного сульфида цинка и отметили три возможных механизма тушения люминесценции: 1) поле ускоряет свободные электроны и дырки; 2) поле отводит заряды в места безызлучательных переходов; 3) поле изменяет потенциальный барьер для термического освобождения локализованных после возбуждения электронов и дырок.

Механизм тушения люминесценции ZnS в ЭП Денкс с соавт.<sup>113</sup> и Григорьев с соавт.<sup>114</sup> применили к щелочно-галоидным сцинтилляторам с примесью таллия, у которых ЭП напряженностью  $10^5$  в/см ослабляло на 25% фотосцинтилляцию. Тушение свечения щелочно-галоидных кристаллофосфоров ЭП носит универсальный характер и связано, по мнению авторов, с разделяющим действием поля, препятствующим рекомбинации электронов и дырок. Примером тушения термолюминесценции щелочно-галоидных кристаллов с добавками таллия и индия ЭП напряженностью 50 кв/см служит работа<sup>115</sup>. Поле усиливало термовысвечивание при длительном действии и тушило — при кратковременном. Наблюдавшееся усиление термовысвечивания авторы связывают с понижением потенциального барьера автолокализованных дырок.

### 5. Фазовые переходы в ЭП

Фазовые переходы обычно<sup>116, 117</sup> сопровождаются аномалиями скорости разложения и электропроводности в функции температуры и усложняют изучение механизма термического разложения веществ. Для развития электрофизических методов<sup>1</sup> исследования ТР твердых веществ представляется необходимым знание влияния ЭП на фазовые переходы в твердых веществах.

В ряде окислов переходных металлов, таких как окислы ванадия, наблюдался фазовый переход<sup>118—120</sup> полупроводник — металл, который объясняется неустойчивостью системы электронных возбуждений. При этом из-за сильного электрон-фононного взаимодействия кристаллическая решетка окислов перестраивается. Андреев с соавт.<sup>121</sup> наблюдал резкий скачок электропроводности (увеличение на 5 порядков) при напряженности поля  $10^4$  в/см у  $V_2O_5$ , что служило признаком появления металлической проводимости. ЭП сдвигает температуру фазового перехода. Тепловой эффект и эффект Пуля при этом не играют существенной роли. Предположено, что рост электропроводности вызван уменьшением ширины запрещенной зоны из-за пьезо-эффекта, который и является основной причиной фазового перехода полупроводник — металл. Валиев с соавт.<sup>122</sup> обнаружил подобный фазовый переход под действием ЭП в кристалле другого окисла ванадия —  $VO_2$  при  $T < T_c$  ( $T_c$  — температура фазового перехода  $VO_2$ ). Авторы связывают фазовый переход с изменением параметров решетки в ЭП (обратный пьезо-эффект). В работе<sup>123</sup> изучено влияние ЭП на фазовый сегнетоэлектрический переход в метатитанате бария и установлено изменение температуры фазового

перехода в ЭП. Этот же вопрос изучала Зарембская с соавт.<sup>124</sup> при исследовании влияния постоянного ЭП на температуру фазового перехода в триглицинфторберилате. Сегнетоэлектрический фазовый переход регистрировали по температурному максимуму диэлектрической проницаемости, измеряемой на частоте 1 кгц, при температурах 40—90°. Наложение ЭП уменьшало диэлектрическую проницаемость триглицинфторберилата и смешало фазовый сегнетоэлектрический переход в область более высоких температур.

## 6. Адсорбция в ЭП

ТР твердых веществ часто проводят в атмосфере различных паров и газов, например: в парах воды<sup>125, 126</sup>, амиака<sup>127</sup>, в атмосфере кислорода<sup>128</sup> и двуокиси углерода<sup>129</sup>. Такие исследования выполняются либо для установления факта влияния различных компонентов атмосферы на кинетику разложения, либо для изучения автокаталитического влияния газообразных продуктов разложения исходного вещества, либо для изучения электронных стадий разложения. В связи с этим, а также принимая во внимание развитие электрофизических методов<sup>1</sup> изучения ТР твердых веществ необходимо четко представлять специфическое влияние ЭП на процесс адсорбции газов.

Уровень Ферми можно рассматривать<sup>130</sup> как регулятор хемосорбционных свойств поверхности полупроводника. Положением уровня Ферми фиксируется концентрация электронного и дырочного газа на поверхности полупроводников. Поверхность и объем полупроводника при установившемся равновесии имеет общий уровень Ферми. При хемосорбции газов происходит заряжение<sup>130, 131</sup> поверхности полупроводника, вызывающее искривление энергетических зон у поверхности. Это изменяет положение уровня Ферми в энергетическом спектре кристалла на поверхности по сравнению с объемом. Факторы, сдвигающие уровень Ферми в объеме кристалла (что соответствует изменению электропроводности), сдвигают его и на поверхности, изменяя каталитическую активность полупроводника. Но при определенных условиях<sup>130</sup> положение уровня Ферми на поверхности кристалла не зависит от его положения в объеме (случай квазизолированной поверхности).

Волькенштейн с соавт.<sup>130, 132–134</sup> теоретически предсказал возможность изменения электронных свойств поверхности полупроводников под воздействием ЭП. Если пластину полупроводника поместить между обкладками плоского воздушного конденсатора, то на одной стороне полупроводника будет индуцирован положительный заряд, а на другой — отрицательный. В целом полупроводник останется электронейтральным, но адсорбционная способность его граней изменится. Теоретические предсказания Волькенштейна нашли неоднократное экспериментальное подтверждение. Например в работах Стадника с соавт.<sup>135–140</sup> установлено влияние постоянного ЭП на скорость выхода различных продуктов гетерогенных каталитических реакций, одной из стадий которых является адсорбция. Среди этих реакций изучены: окисление пропан — бутановой смеси в присутствии платины с образованием перекисей, альдегидов и кислот; окисление метанола в формальдегид на окиси цинка и на смеси окиси цинка (60%) и окиси меди (40%); окисление различных спиртов на серебре; окисление двуокиси серы в трехокись на платиновом катализаторе. Поле может влиять лишь на электронные стадии гетерогенных каталитических реакций, поэтому из факта влияния поля на скорость реакции можно делать обратный вывод — о наличии и существенной роли электронных процессов в данной гетерогенной

реакции. В приведенных примерах катализаторами являются металлы. Это не противоречит предшествующим выводам, сделанным применительно к полупроводникам, так как каталитическая активность металлов обусловлена<sup>130, 141</sup> наличием тончайшей пленки окислов, являющихся полупроводниками.

Взаимодействие газ — твердое тело, которое часто сопутствует ТР, вызывает появление адсорбции. Адсорбция газов изменяет<sup>142</sup> различные электрофизические параметры поверхности твердых веществ и, прежде всего, электропроводность. У «спеченных» образцов при понижении концентрации носителей заряда в результате хемосорбции в местах контакта частичек могут возникнуть<sup>131</sup> «запорные» слои от проникновения газа вдоль пор. Эти слои вызывают особенно сильное изменение проводимости полупроводников. Адсорбирующиеся частицы газа могут выступать сами как доноры и акцепторы электронов, если они реагируют с твердым веществом. Энергия активации хемосорбции на полупроводниках в большинстве случаев значительна. Адсорбированные молекулы газа заряжают<sup>130</sup> поверхность полупроводника и между поверхностью и объемом устанавливается разность потенциалов, которая может быть весьма высокой. Например<sup>131</sup> при хемосорбции кислорода на окиси цинка между поверхностью и объемом устанавливается поле напряженностью  $10^6$  в/см. Под действием ЭП в объем могут диффундировать ионы примесей. Поверхностный потенциал можно изменить методом эффекта поля и методом адсорбции. При определенных условиях могут одновременно влиять оба эффекта. Так, при очень высоких напряженностях поля и при проведении измерений в глубоком вакууме равновесие адсорбция — десорбция ЭП может быть сдвинуто, то есть возможна электроадсорбция или электродесорбция. При измерениях в вакууме порядка  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  тор при напряженности поля менее  $10^6$  в/см эффект электроадсорбции не оказывается<sup>142</sup> на величине эффекта поля. К сожалению, электродесорбционный эффект изучен пока только на классических полупроводниках.

Флитнер<sup>143</sup> исследовал эффект поля на германии в условиях адсорбции кислорода, озона и паров воды. Он установил, что озон увеличивает количество быстрых состояний. Медленные энергетические состояния на поверхности германия возникают при адсорбции кислорода. Влажная атмосфера влияет на быстрые термы и не изменяет заряд медленных термов. Автор считает, что это указывает на образование окиси германия на поверхности германия. Ляшенко с соавт.<sup>144, 145</sup> обнаружил влияние ЭП на десорбцию газов с пленки германия. При десорбции газов возрастало сопротивление германиевой пленки. Интересно, что рост давления газа в системе наблюдался только после первого приложения ЭП. Если десорбированный газ откачать, то повторное приложение поля в тех же пределах не изменяет давления газов. Однако после повторной адсорбции газа процесс электродесорбции наблюдается вновь. Изменение давления в системе и изменение сопротивления германия были обусловлены одной причиной — изменением поверхностного заряда полупроводника. В составе газа находились: водород, углеводороды (масло насоса), азот и окись азота. Электродесорбировался, в основном, азот. В случае отрицательного потенциала на Ge этого явления не наблюдалось. Внешнее поле уменьшало отрицательный заряд на поверхности германия, что и приводило к десорбции газа. На пленках германия толщиной более радиуса экранирования эффекта электродесорбции не было. Логическим продолжением исследований адсорбционной способности Ge в ЭП служат работы Михеевой и Кейер<sup>146—148</sup>, которые изучали

влияние поперечного постоянного ЭП на хемосорбционные свойства германия *n*-типа по отношению к метанолу и кислороду. Поле, приводящее к возрастанию поверхностного потенциала (плюс на германии и изгиб зон вверх), вызывало появление заряженной формы хемосорбции метанола. Без поля в этих же условиях (при 27° и давлении 10<sup>-2</sup> тор) адсорбция метанола не происходила. Установлено, что поперечное ЭП нарушает электронное равновесие между поверхностными и объемными зонами. После включения поля равновесие между поверхностью и объемом восстанавливалось за 1,5—2,0 часа. При наложении поля возможны побочные эффекты, связанные с ионизацией, поляризацией и ориентацией молекул в газовой фазе. Поэтому измерения необходимо проводить при давлении порядка 10<sup>-2</sup>÷10<sup>-3</sup> тор. Установлено также, что изменение адсорбционных свойств германия в ЭП вызвано изменением положения уровня Ферми и заполнением электронами поверхностных энергетических уровней. Влияние поля на адсорбцию кислорода наблюдалось только при наложении отрицательного потенциала на германий, уменьшающего работу выхода электронов. Измеряя релаксацию проводимости германия при включении и выключении поля в вакууме и в атмосфере кислорода определили, что кислород не образует новых акцепторных центров и адсорбция происходит на имеющихся поверхностных акцепторных центрах. Как предполагают, активными центрами адсорбции на германии для метилового спирта являются медленные донорные состояния, а для адсорбции кислорода — медленные акцепторные состояния. Сделан вывод, что адсорбционные свойства полупроводников определяются химическим состоянием поверхности и наличием активных центров адсорбции. Аналогичные исследования по влиянию постоянного ЭП на адсорбцию CO<sub>2</sub> провел Иванкив с соавт.<sup>149, 150</sup> на тонких пленках теллура. По краям пленки находились электроды (серебро, аквадаг) для измерения сопротивления, а на другой стороне подложки помещали полевой электрод. Одновременно с регистрацией давления CO<sub>2</sub> измеряли сопротивление пленки. Эксперимент по электродесорбции CO<sub>2</sub> с пленки теллура производили в вакууме 5·10<sup>-9</sup> тор при поле 10<sup>5</sup> в/см. В этих условиях при положительном потенциале на полупроводнике происходила электродесорбция CO<sub>2</sub>. При отрицательном потенциале на пленке теллура наблюдали незначительную адсорбцию CO<sub>2</sub>. Они же<sup>151, 152</sup> исследовали адсорбцию кислорода и паров воды на эпитаксиальных пленках β-HgS с проводимостью *n*-типа в ЭП. Адсорбцию изучали по изменению электропроводности пленки. Наложение положительного потенциала на пленку увеличивало адсорбцию донорных и уменьшало адсорбцию акцепторных молекул, при отрицательном потенциале наблюдали противоположный эффект. Снятие поля не возвращало электропроводность к прежнему значению из-за сильной хемосорбции на некоторых участках пленки. Сделан вывод, что хемосорбция кислорода на сульфиде ртути усиливается с приложением ЭП.

В<sup>153</sup> изучена электропроводность монокристаллов перманганата калия в парах воды и этилового спирта. Монокристаллы, зажатые между графитовыми электродами, попаременно помещались в экскаторы с водой или спиртом и в экскатор с пятиокисью фосфора. Электростатическое поле напряженностью 100 в/см действовало постоянно или подавалось периодически (в момент измерения электропроводности). По ходу увлажнения перманганата калия в условиях кратковременно действующего поля электропроводность монотонно увеличивалась, стремясь к насыщению. При постоянном же действии поля электропроводность при первом увлажнении кристаллов проходила через максимум. От многочайных сушек и обработок кристаллов в парах H<sub>2</sub>O и этилового спирта

проявлялись остаточные эффекты в изменении электропроводности монокристаллов, которые объясняны влиянием поля на процесс хемосорбции паров полярных молекул.

## 7. Изменение свойств поверхности твердых веществ от действия ЭП

ТР твердых веществ начинается, как правило<sup>13, 14</sup>, с поверхности. Поэтому состояние поверхности играет большую роль в развитии процесса ТР веществ. На поверхности кристаллов обычно имеется<sup>142, 154–159</sup> целая система дискретных и непрерывно распределенных энергетических уровней, происхождение которых может быть различным. Это могут быть таммовские уровни, возникающие на поверхности в результате обрыва кристаллической решетки, а также энергетические уровни, связанные с примесями или обусловленные поверхностными дефектами кристаллической решетки. Наконец, поверхностные уровни могут быть связаны с адсорбцией молекул окружающего газа. Локальные энергетические уровни на поверхности и связанный с ними поверхностный заряд приводят к изгибу энергетических зон вблизи поверхности, что проявляется в существенном изменении работы выхода, фотоэлектрических и других свойств. Часто состояние поверхности в значительной степени определяет ход физических процессов, связанных с объемом кристалла. Так, поверхностные уровни могут являться центрами рекомбинации и оказывать влияние на время жизни неравновесных носителей заряда в образце. Из-за наличия потенциальной «ямки» вблизи поверхности полупроводника движение носителей заряда в приповерхностной области существенно отличается от их движения в объеме. Это приводит к изменению подвижности носителей за счет дополнительного рассеяния электронов и дырок на поверхности. Изменение энергетического состояния поверхности связывается с изменением особого поверхностного параметра вещества — поверхностного потенциала  $\varphi_s$ . Эту величину можно определить как разность потенциальной энергии электронов в объеме и на поверхности кристалла. Существует ряд экспериментальных методов изменения поверхностного потенциала, наиболее удобным из которых является эффект поля.

Эффект поля свойственен полупроводниковым веществам и состоит в изменении проводимости полупроводника приложении перпендикулярно к его поверхности (и продольному току) разности потенциалов. Впервые эффект поля наблюдался на закиси меди Шокли и Пирсоном<sup>154</sup>. Эффект поля можно представить следующим образом. Если смонтировать конденсатор, одной обкладкой которого является образец, другой — металл, в качестве прокладки использовать тонкий слой изолятора с большой диэлектрической проницаемостью и приложить ЭП к конденсатору, то вблизи поверхности полупроводника образуется объемный заряд, нейтрализующий заряд на металлической пластине. Лашкарев и Ляшенко<sup>155</sup> продолжили исследование эффекта поля на закиси меди и дали строгое определение поверхности полупроводника, как слоя с толщиной, равной длине свободного пробега носителей заряда. Поверхностный заряд создает препятствие для введения в полупроводник внешнего ЭП. Если к металлической обкладке конденсатора подать отрицательный потенциал, то полупроводниковая обкладка зарядится положительно. Этот заряд локализуется в объеме и на поверхности полупроводника. При этом нейтральность полупроводника нарушается, а энергетические зоны изгибаются вверх по отношению к уровню Ферми. Уменьшение заполнения поверхностных уровней электронами (что соответствует изгибу зон вверх) приводит к появлению дополнительного поверхностного заряда, то есть к экранированию внешнего поля. Вслед-

ствие эффекта поля работа выхода у тонких слоев закиси меди больше, чем у толстых слоев на 0,13—0,15 эв. Таким образом, значительная доля индуцированного ЭП заряда захватывается<sup>142, 155—157</sup> поверхностными состояниями и в глубине полупроводник электрически нейтрален. Если металлическая обкладка заряжена положительно, то на поверхности полупроводника индуцируется отрицательный заряд, а приповерхностная область объема проводника зарядится положительно. Толщина экранирования внешнего заряда в полупроводнике обратно пропорциональна корню квадратному из равновесной концентрации носителей заряда полупроводника за пределами объемного заряда. Находящиеся вблизи поверхности объемные носители заряда, в отличие от неподвижных носителей на поверхностных энергетических уровнях, вносят<sup>158</sup> вклад в электропроводность образца. Измеряя сопротивление образца вдоль поверхностного слоя при различных напряженостях ЭП, можно определить изменение проводимости, связанное с приложенным полем. При этом для повышения точности измерений образец должен быть достаточно тонким, чтобы изменение сопротивления составляло заметную часть от полного сопротивления образца. Эффект поля можно<sup>158</sup> изучать на постоянном и переменном полях с частотой до  $10^8$  гц. В переменном поле степень экранирования поверхности от объема понижается с ростом частоты, а с  $10^3$  гц она остается постоянной вплоть до  $10^7$  гц. Область приповерхностного заряда в полупроводниках обычно<sup>159</sup> имеет толщину порядка  $10^{-4}$ — $10^{-6}$  см, а подвижность носителей заряда в этом слое зависит от толщины полупроводника. При использовании метода эффекта поля для измерения поверхностного потенциала в отличие от метода адсорбции плотность поверхностных состояний не изменяется. При включении поперечного ЭП вначале создается индуцированный заряд у поверхности, затем в результате диффузии, захвата и рекомбинации устанавливается равновесие между зоной проводимости, валентной зоной и быстрыми поверхностными состояниями с постоянной времени  $10^{-7}$ — $10^{-4}$  сек. После этого происходит равновесное заполнение медленных поверхностных состояний за время порядка нескольких секунд до часа. В итоге концентрация поверхностных уровней не изменяется в процессе измерений, а изменяется лишь их заполнение. Методом эффекта поля легко осуществить непрерывное изменение поверхностного потенциала в достаточно широком диапазоне вплоть до минимума поверхностной проводимости кристалла.

На основе измерений эффекта поля в стационарном режиме оказывается возможным<sup>142, 160—168</sup> определить тип поверхностной проводимости и зависимость величины изгиба зон от приложенного напряжения, узнать величину заряда в приповерхностной области и изучить механизм поверхностной рекомбинации носителей заряда. Наконец, метод эффекта поля позволяет установить непрерывность или дискретность энергетического спектра поверхностных уровней, определить их концентрацию и энергетическое положение. Изучение кинетики эффекта поля (нестационарный случай) позволяет рассчитать время релаксации поверхностных уровней, выяснить механизм обмена носителями заряда между зонами объема и поверхностными энергетическими уровнями. Теория эффекта поля создана для зонных полупроводников, но, как показали Сандомирский и Пяста<sup>160</sup>, она применима и к поляронным полупроводникам с прыжковой проводимостью. К поляронным полупроводникам относится<sup>37</sup>, в частности, такой классический объект в химии твердого тела, как перманганат калия. Эффект поля наблюдали<sup>168</sup> и у органических полупроводников. Так, Петрова и Розенштейн<sup>168</sup> наблюдали эффект поля на ряде пленок органических полупроводников, полученных мето-

дом вакуумной сублимации. Авторы определили знак проводимости изучаемых веществ и обнаружили обогащение и обеднение образцов носителями заряда под действием ЭП. Сделан вывод, что органическим полупроводникам присущи медленные состояния. Следовательно, тип химической связи твердых веществ не играет определяющей роли в проявлении эффекта поля.

Измерение эффекта поля на переменном токе дает сведения о временных характеристиках поверхностных ловушек, чего не дают измерения на постоянном токе. Если на постоянном токе эффект поля часто маскируется медленными состояниями, то на переменном токе он проявляется четко. Математическая обработка частотных характеристик эффекта поля позволяет получать количественные сведения о распределении поверхностных состояний с различными постоянными времени. Фролов с соавт.<sup>167</sup>, изучая влияние толщины окисла кремния на эффект поля в кремнии, обнаружил корреляцию между толщиной поверхностного слоя окисла и концентрацией поверхностных электронных состояний в протравленных образцах кремния. Показано, что природа быстрых поверхностных состояний обусловлена дефектами структуры на границе полупроводник — окисел. Исследованием зависимости поверхностной электропроводности кремния от величины переменного поперечного поля Эйншпух<sup>168</sup> показал, что в условиях опыта подавляющая часть наведенного полем заряда захватывается поверхностными уровнями. Эзаки с соавт.<sup>169</sup> изучал влияние эффекта поля на проводимость контактного слоя в гетеропереходах германий — арсенид галлия. Полученные значения подвижности в контактном слое оказались постоянными для полей напряженностью  $2 \cdot 10^4 \div 5 \cdot 10^5$  в/см. Этот случай дает возможность простого изучения поверхностной проводимости полупроводников. Эффект поля в высокомоментном порошке окиси цинка в смеси с силиконовой смолой<sup>170</sup> показал, что величина и постоянная времени эффекта поля для таких образцов зависит больше от связанных зарядов, чем от свободных, в отличие от низкомоментных полупроводников. По изменению фотопроводимости в функции поперечного ЭП определяется скорость рекомбинации свободных электронов и концентрация электронных ловушек.

По классической методике<sup>171</sup> изучения эффекта поля на монокристаллах окиси цинка установлено, что поверхностный потенциал окиси цинка отрицателен, а удельная электропроводность образца быстро повышается с ростом приложенного напряжения. Предполагалось, что на поверхности окиси цинка имеются акцепторные уровни от кислорода, на которые с помощью поля вытягиваются электроны из приповерхностной области объема. В результате этого приповерхностный слой объема обедняется электронами, а концентрация электронов на поверхности увеличивается. При большой концентрации акцепторные уровни на поверхности кристалла ZnO могут<sup>172</sup> расщепляться в зону, что приводит к росту поверхностной электропроводности с повышением напряженности ЭП. Удельная объемная электропроводность образца при этом уменьшается. Для анизотропных кристаллов полупроводников<sup>173</sup> зависимость между величинами поперечного переменного тока и продольного линейна. Это открывает возможность управления электрическим током в анизотропных полупроводниках.

В ряде работ<sup>174-176</sup> установлено устойчивое действие постоянного ЭП на твердые вещества. Так, Коста и Марфи<sup>174</sup> обнаружили сохраняющуюся внутреннюю поляризацию монокристалла серы, вызванную действием ЭП, для снятия которой необходима внешняя энергия. Установлено, что связь между этой энергией и снижением поляризации имеет

экспоненциальный характер. В аморфном селене явление остаточной поляризации, исчезновение которой идет экспоненциально со временем, наблюдали Наследов и Малышев<sup>175</sup>. Механизм этого явления пока не выяснен, однако указывается, что происходит «застрение» электронов внутри или на поверхности селена. Монокристаллы CdS, помещенные между обкладками заряженного конденсатора<sup>176</sup>, квазинейтральны. Однако, из-за неоднородной объемной электропроводности CdS заряды поляризуются и поляризация может сохраняться долгое время. Предполагается, что в сильном ЭП происходит не ограничение пространственного заряда, а инжекция электронов у катода.

Не менее актуален вопрос подготовки образцов к термическому разложению. Зиман<sup>177</sup> обобщил исследования по способам очистки поверхности от примесных твердых частиц приложением постоянного ЭП высокой напряженности. При этом исходный образец заземляется и испытывает действие поля через воздушный зазор. Материал полевого электрода не влияет на степень очистки запыленной поверхности твердых веществ. Предполагается, что удаление частиц происходит в результате их зарядки в ЭП. После этого между частицами и электродом возникает электрическое взаимодействие, которое стремится оторвать частицы от подложки.

При изучении электрофизических свойств полупроводников и диэлектриков измерения стараются проводить в области выполнения закона Ома. Это делается для исключения побочных эффектов: контактных сопротивлений и эффекта Пуля. Но избежать побочных эффектов удается не всегда, и необходимо четко представлять влияние поля на эти эффекты. Эффект Пуля<sup>178, 179</sup> удается наблюдать лишь у высокоомных веществ, при полях  $10^3$ — $10^4$  в/см. Электрический пробой слоя диэлектриков толще  $10^{-5}$  см происходит при полях  $(1\div 5) \cdot 10^6$  в/см, возрастаая с уменьшением толщины. С ростом поля происходит<sup>179</sup> не рост подвижности, а рост концентрации носителей заряда. Инжекция носителей заряда из электродов является одной из причин эффекта Пуля, заключающегося в более быстром увеличении тока с напряжением, чем следует из закона Ома. Не менее важно в экспериментальных исследованиях знание связи между эффектом поля и свойствами точечного контакта. Несмелова<sup>180</sup> указала, что вблизи точечного контакта ЭП имеет как нормальную, так и тангенциальную компоненты по отношению к поверхности. Наличие нормальной компоненты, аналогично эффекту поля, приводит к искривлению энергетических зон и следовательно, к изменению проводимости образца. В этом случае зависимость электропроводности образца от величины приложенного напряжения должна иметь минимум. Герки с соавт.<sup>181, 182</sup> обнаружил влияние постоянного поперечного ЭП на запаздывание фототока в монокристаллах CdS по отношению к моменту включения света. Это запаздывание было пропорционально перпендикулярно приложенному ЭП. Они предположили, что поперечное ЭП нарушило омичность контактов и вследствие этого уменьшался ток через кристалл сульфида кадмия. Это же поле вызывало колебание фототока в образце, которое позволило разделить поверхностную и объемную составляющие фотопроводимости.

Таким образом, исследование эффекта поля позволяет получать важные сведения об электронных процессах на поверхности твердых веществ, которые можно использовать для понимания влияния поля на развитие процесса разложения.



Разобранные примеры не оставляют сомнений в больших, не используемых пока в полной мере, возможностях ЭП как основы метода для исследования механизма ТР и как способа стимулирования реакций ТР твердых веществ. Электрофизические исследования ТР твердых веществ являются действенным средством проникновения в физическую сущность элементарных стадий разложения веществ, в механизм электронных и ионных процессов, через которые исходное вещество превращается в другие вещества — продукты реакции. Эти вопросы, как известно, являются пока краеугольным камнем химии твердого тела.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Кабанов, Усп. химии, 40, 2029 (1971).
2. П. И. Белькович, Е. С. Осиновик, Изв. АН БССР, 1955, № 5, 149.
3. А. А. Кабанов, Кандид. диссерт., ТГУ, Томск, 1967.
4. Ю. А. Захаров, А. А. Кабанов, А. М. Трубицын, Изв. вузов, Хим. и хим. технол., 8, 529 (1965).
5. F. Bowden, A. McLaren, Proc. Roy. Soc., A245, 197 (1958).
6. Ф. Боуден, А. Иоффе, Быстрые реакции в твердых веществах, ИЛ, М., 1962, стр. 162.
7. Г. Г. Савельев, Ю. А. Захаров, В. В. Спица, Изв. Томского политехн. ин-та, 151, 32 (1966).
8. Г. Г. Савельев, В. П. Гребень, Изв. вузов, сер. физ., 1967, № 3, 38.
9. Ю. А. Захаров, Г. Г. Савельев, Изв. Томского политехн. ин-та, 176, 35 (1969).
10. Ю. Н. Сухшин и др., Химия высоких энергий, 7, 261 (1973).
11. Ishibashi Yoshihiro и др., Japan J. Appl. Phys., 8, 812 (1969).
12. А. А. Кабанов, Л. А. Жарова, ЖФХ, 49, 719 (1975).
13. В. В. Болдырев, Влияние дефектов кристаллов на скорость термического разложения твердых веществ, Изв. ТГУ, Томск, 1963, стр. 87—225.
14. Д. Янг, Кинетика термического разложения твердых веществ, «Мир», М., 1969, стр. 194—253.
15. Г. Бакли, Рост кристаллов, ИЛ, М., 1954, стр. 20—38.
16. Е. В. Хамский, Кристаллизация из растворов, «Наука», Л., 1967, стр. 89—90.
17. Е. В. Хамский, Сб. Кристаллизация и свойства кристаллических веществ, «Наука», Л., 1967, стр. 9.
18. G. Piccardi, The problem of relationship between special and terrestrial phenomena chemical tests. Publicazioni dell'Instituti Nazionali de Offica, ser. IV, 1961, s. 344.
19. В. Л. Чернобай, Сб. Кристаллизация и свойства кристаллических веществ, «Наука», Л., 1967, стр. 57.
20. M. Jose Lima-de-Faria, C. r., 233, 252 (1951).
21. И. Н. Плаксин, ДАН, 168, 152 (1966).
22. Л. Т. Прищепа, Сб. Механизм и кинетика кристаллизации, под ред. Н. Н. Сироты, «Наука и техника», Минск, 1969, стр. 375.
23. Л. Т. Прищепа, Там же, стр. 380.
24. И. И. Мелентьев, М. И. Козловский, Там же, стр. 341.
25. Б. И. Солдатов, Там же, стр. 333.
26. М. И. Козловский, Кристаллография, 12, 1099 (1967).
27. М. И. Козловский, Автореф. докт. диссерт., Госуниверситет, Кишинев, 1967.
28. П. М. Стадник, С. Т. Кузнецова, Укр. хим. ж., 36, 1117 (1970).
29. И. Х. Геллер и др., Изв. АН СССР, Неорг. мат., 8, 1005 (1972).
30. Г. Б. Абдулаев, А. И. Одобеску, А. Ю. Кон, Кристаллография, 14, 1108 (1969).
31. Г. Б. Абдулаев и др., Изв. вузов, сер. физ., 1970, № 10, 117.
32. С. А. Белан, И. Е. Болотова, Л. И. Комарова, Сб. Некоторые вопросы сферолитной кристаллизации, Изд. Ин-та народного хозяйства, Свердловск, 1970, стр. 16.
33. С. А. Белан и др., Изв. вузов, сер. физ., 1971, № 6, 106.
34. А. И. Одобеску, Сб. трудов молодых ученых Кишиневского политехнического института, Изв. АН Молд. ССР, Кишинев, 1969, стр. 128.
35. И. Е. Болотова, Г. Н. Клепцова, Л. И. Комарова, Сб. Некоторые вопросы сферолитной кристаллизации, Изд. Ин-та народного хозяйства, Свердловск, 1970, стр. 25.
36. В. В. Болдырев, А. А. Кабанов и др., ЖФХ, 41, 1783 (1967).
37. А. А. Кабанов, Изв. АН СССР, Неорг. мат., 7, 26 (1971).
38. А. А. Кабанов, Е. М. Зиндель, Л. А. Жарова, Т. Г. Чутчикова, Влияние предыстории препарата на скорость термического разложения KMnO<sub>4</sub>, ВИНИТИ, № 2661-74 Деп. от 10 октября 1974 г.
39. А. А. Кабанов, Электрофизические свойства KMnO<sub>4</sub>, ВИНИТИ, № 2158-74 Деп. от 1 августа 1974 г.

40. А. А. Бердышев, ФТТ, 8, 1382 (1966).
41. Г. М. Шваб, Усп. химии, 36, 1660 (1967).
42. В. Ф. Комаров, А. А. Кабанов, В. Т. Шипатов, Кинетика и катализ, 8, 550 (1967).
43. Ю. А. Захаров, Канд. диссерт, ТПИ, Томск, 1963.
44. А. А. Кабанов, С. В. Дегтярева, Кинетика и катализ, 16, № 1 (1975).
45. Р. Нокс, Теория экситонов, «Мир», М., 1966, стр. 83.
46. Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарчена, ЖТФ, 28, 231 (1958).
47. И. Я. Кучеров и др., ФТТ, 4, 1376 (1962).
48. В. И. Ляшенко, Укр. физ. ж., 6, 202 (1961).
49. G. Cox, R. Tredgold, Brit. J. Appl. Phys., 16, 427 (1965).
50. В. Я. Кунин, А. Н. Цыкин, Н. А. Штурбина, ФТТ, 11, 749 (1969).
51. В. В. Кунин и др., ФТТ, 5, 2771 (1963).
52. J. Simmons, Phys. Letters, 16, 233 (1965).
53. F. Ullman, J. Appl. Phys., 35, 265 (1964).
54. C. Mead, E. Snow, B. Deal, Appl. Phys. Letters, 9, 53 (1966).
55. A. Madjid и др., Phys. Status solidi, 3, 209 (1970).
56. J. Hamilton, L. Bready, J. Appl. Phys., 30, 1902 (1959).
57. W. Franz, Naturforsch., 13A, 484 (1958).
58. Л. В. Келдыш, ЖЭТФ, 34, 962 (1958).
59. B. Seraphin, N. Bottka, Phys. Rev., 145, 145 (1966).
60. M. Shur, Phys. Letters, 29A, 490 (1969).
61. E. Burstein, Phys. Rev., 93, 632 (1954).
62. T. Moss, J. Appl. Phys., 32, 2136 (1961).
63. П. С. Киреев и др., ФТТ, 7, 1271 (1965).
64. В. С. Днепровский, В. И. Парыгин, Вестник МГУ, Сер. физ. и астр., 1966, № 3, 128.
65. Л. Н. Стрельцов, М. М. Фрейдин, Изв. АН СССР, Неорг. мат., 4, 990 (1968).
66. П. И. Петров, Л. А. Авдеев, М. И. Елинсон, ФТТ, 11, 541 (1969).
67. В. С. Вавилов, Действие излучений на полупроводники, Физматгиз, М., 1963, стр. 27—32.
68. E. Gitsche, H. Lange, Phys. semiconduct., Compt. rend. 7 Congr. internat., Paris, Dunod., 1964, стр. 129.
69. А. А. Кабанов, Изв. ТПИ, 199, 20, 1969.
70. А. А. Кабанов, А. М. Трубицын, Г. И. Курданов, Труды Томского института радиоэлектроники и электронной техники, 1967, 5, стр. 91.
71. В. А. Гаджиев и др., ФТТ, 12, 1350 (1970).
72. Р. Бьюб, Фотопроводимость твердых тел, ИЛ, М., 1962, стр. 251.
73. Я. Е. Гегузин, В. И. Солунский, ДАН, 156, 644 (1964).
74. В. А. Фрейманис и др., Изв. АН СССР, сер. физ., 35, 1976 (1971).
75. M. Harwood, Brit. J. Appl. Phys., 16, 1493 (1965).
76. А. Н. Павленко, Д. А. Сеченов, Ю. Д. Чистяков, Изв. АН СССР, Неорг. мат., 7, 1253 (1971).
77. Я. Е. Гегузин, Ю. С. Кагановский, А. А. Ривлин, Сб. Поверхностная диффузия и растекание, под ред. Я. Е. Гегузина, «Наука», М., 1969, стр. 91.
78. E. Prout, F. Tompkins, Trans. Faraday Soc., 40, 488 (1944).
79. P. Herley, E. Prout, J. Inorg. Nucl. Chem., 16, 16 (1960).
80. Н. Г. Коннов, Т. М. Гордон и др., Цветные металлы, 1968, № 1, 31.
81. E. Klein, R. Matejec, Ztschr. Electrochem., 63, 883 (1959).
82. J. Hamilton, L. Bready, J. Appl. Phys., 30, 1893 (1959).
83. F. Hamm, Там же, 30, 1468 (1959).
84. H. Arnikar, B. Chaire, Proc. Chem. Symp. Chandigarh, 2, 144 (1969).
85. M. Chemla, Ann. Phys., 13 (1), 959 (1956).
86. R. Friauf, J. Appl. Phys. Suppl., 33, 494 (1962).
87. J. Jach, Nature, 196, 827 (1962).
88. J. Jach, Nature, 196, 830 (1962).
89. B. Sproull, Philos. Magazine, 5, 815 (1960).
90. Н. Н. Вишневский и др., ФТТ, 13, 2762 (1971).
91. Н. В. Загоруйко, Кристаллография, 10, 81 (1965).
92. Е. Г. Швидковский и др., Там же, 7, 471 (1962).
93. Л. Б. Зуев, Г. Е. Турчинович, ФТТ, 10, 2811 (1968).
94. H. Trap, J. Stevels, Verres et réfract., 25, 176 (1971).
95. В. М. Белоус, К. В. Чубисов, ДАН, 156, 121 (1964).
96. М. А. Константинова-Шлезингер, Химия ламповых гетеродесмических люминофоров, «Наука», М., 1970, стр. 3—20.
97. В. А. Соколов, А. Н. Горбань, Люминесценция и адсорбция, «Наука», М., 1969, стр. 44.
98. Л. А. Афанасьева, В. В. Михо, Изв. вузов, сер. физ., 1971, № 10, 119.
99. А. И. Гольдман, А. И. Проксера, А. М. Кричевец, Ж. прикл. спектроск., 17, 269 (1972).

100. Л. А. Афанасьев и др., Изв. вузов, сер. физ., 1972, № 11, 102.
101. Л. А. Иванченко, Техника и физика полупроводников, 2, 1175 (1968).
102. Г. Хенциш, Электролюминесценция, «Мир», М., 1964, стр. 195—208.
103. А. М. Гуревич, Введение в физическую химию кристаллофосфоров, «Высшая школа», М., 1971, стр. 50.
104. Г. Пека, ФТТ, 4, 1118 (1962).
105. Г. Пека, Ю. И. Карханин, Там же, 4, 3618 (1962).
106. G. Busca и др., Lett. Nuovo cim., 2, 769 (1971).
107. В. В. Пологрудов, Э. Э. Пензина, Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 497 (1965).
108. В. П. Денкс, ФТТ, 8, 1479 (1966).
109. Н. Г. Волков, В. А. Григорьев и др., Сб. Радиационная физика, Изд. АН Лат. ССР, Рига, 5, 79 (1967).
110. И. К. Верещагин, Е. А. Серов, И. В. Хомяк, Ж. прикл. спектр., 17, 81 (1972).
111. А. С. Андрианов и др., Изв. вузов, сер. физ., 1972, № 7, 149.
112. А. С. Андрианов, Л. С. Богачев, Там же, 1973, № 1, 135.
113. В. П. Денкс, Ч. Г. Лущик, Т. А. Соовик, ФТТ, 11, 44 (1969).
114. В. А. Григорьев, В. К. Ляпидевский, И. М. Ободовский, Там же, 11, 2996 (1969).
115. В. А. Григорьев, В. К. Ляпидевский, И. М. Ободовский, Там же, 11, 1042 (1969).
116. В. Гарнер, А. Беркумшоу, Сб. Химия твердого состояния, ИЛ, М., 1961, стр. 328.
117. Г. Г. Савельев, Ю. А. Захаров, А. А. Кабанов, В. А. Будков, Изв. вузов, Химия и химич. технол., 10, 735 (1967).
118. D. Adler, H. Brooks, Phys. Rev., 155, 826 (1967).
119. D. Adler, Rev. Mod. Phys., 40, 714 (1968).
120. А. Г. Аронов, Е. К. Кудинов, ЖЭТФ, 55, 1344 (1968).
121. В. Н. Андреев, А. Г. Аронов, Ф. А. Чудновский, ФТТ, 12, 1557 (1970).
122. К. А. Валиев и др., ФТТ, 13, 421 (1971).
123. В. Летепог и др., Electron. Appl., 12, 21 (1969).
124. Т. А. Зарембская и др., Изв. АН БССР, сер. физ.-мат. наук, 1971, № 3, 97.
125. M. Stammier и др., Nature, 192, 626 (1961).
126. М. М. Павлюченко, ДАН, 5, 256 (1961).
127. J. Davies и др., Trans. Faraday Soc., 63, 1737 (1967).
128. Z. Szabo, E. Biro-Sugar, Ztschr. Electrochem., 60, 869 (1956).
129. J. Doremieux и др., C. r., 250, 3184 (1960).
130. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, Физматгиз, М., 1960, стр. 91—147.
131. Г. Энгель, Усп. химии, 37, 917 (1968).
132. Ф. Ф. Волькенштейн, В. Б. Сандомирский, ДАН, 118, 980 (1958).
133. Ф. Ф. Волькенштейн, Проблемы кинетики и катализа, 8, 201 (1955).
134. В. Г. Бару, Ф. Ф. Волькенштейн, Сб. Методы исследования катализаторов и катализитических реакций, I, Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1965, стр. 238.
135. П. М. Стадник, ЖФХ, 28, 577 (1954).
136. В. П. Фенчик, П. М. Стадник, Докл. и сообщения Ужгородского ун-та, сер. хим., 1960, № 3, 16.
137. П. М. Стадник, Е. Ю. Секереш, В. В. Гродзицкий, Там же, 1961, № 4, 25.
138. П. М. Стадник, В. П. Фенчик, Кинетика и катализ, 2, 562 (1961).
139. В. П. Фенчик, П. М. Стадник, Сб. Поверхностные и контактные явления в полупроводниках, Изд. ТГУ, Томск, 1964, стр. 190.
140. П. М. Стадник, К. Г. Стецкович, Сб. Катализ и катализаторы, «Наукова думка», Киев, 1965, стр. 94.
141. С. З. Рогинский, ДАН, 67, 97 (1949).
142. Г. Пека, Физика поверхности полупроводников, Изд. Киевского ун-та, Киев, 1967, стр. 54—86.
143. H. Flitner, Ann. Phys. (DDR), 3, 414 (1959).
144. В. И. Ляшенко, А. А. Серба, И. И. Степко, ДАН УССР, 3, 350 (1962).
145. В. И. Ляшенко, А. А. Серба, И. И. Степко, Кинетика и катализ, 7, 1094 (1966).
146. Э. П. Михеева, Н. П. Кейер, Там же, 5, 748 (1964).
147. Э. П. Михеева, Н. П. Кейер, Сб. Методы исследования катализаторов и катализитических реакций, Изд. СО АН СССР, 3, Новосибирск, 1965, стр. 181.
148. Н. П. Кейер, Э. П. Михеева, Кинетика и катализ, 10, 287 (1969).
149. Л. И. Иванкив, Э. В. Соляник, Укр. физ. ж., 13, 852 (1968).
150. Л. И. Иванкив и др., Там же, 14, 1227 (1969).
151. Л. И. Иванкив, Вестник Львовского ун-та, сер. физ., 1968, № 3, 67.
152. Л. И. Иванкив, А. М. Музичук, ЖФХ, 42, 424 (1968).
153. А. А. Кабанов, Е. М. Зингель, Изв. АН СССР, Неорг. мат., 10, 487 (1974).
154. W. Shockley, G. Pearson, Phys. Rev., 74, 232 (1948).
155. В. Е. Лашкарев, В. И. Ляшенко, Сб., посвященный 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, Изд. АН СССР, М., 1950, стр. 535.
156. А. В. Ржанов, Труды физ. ин-та им. Лебедева, 20, 29 (1963).

157. Я. А. Федотов, Основы физики полупроводниковых приборов, «Сов. радио», М., 1964, стр. 86—90.
158. Г. Е. Пикус. Основы теории полупроводниковых приборов, «Наука», М., 1965, стр. 94—108.
159. Р. Грин, Сб. Поверхностные свойства твердых тел, пер. с англ. под ред. В. Ф. Киселева, «Мир», М., 1972, стр. 109—114.
160. В. Б. Сандомирский, Я. А. Пяста, Сб. Вопросы пленочной электроники, «Сов. радио», М., 1966, стр. 324.
161. В. Ф. Киселев, Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках, «Наука», М., 1970, стр. 271.
162. К. В. Шалимова, Физика полупроводников, «Энергия», М., 1971, стр. 246—251.
163. Г. Хениш, В. Рейнольдс, П. Типпел, Сб. Электрофизические свойства германия и кремния, «Сов. радио», М., 1956.
164. М. Л. Петрова, П. Н. Занодзоров, ФТТ, 14, 826 (1927).
165. Г. Е. Пикус, Сб. Физика поверхности полупроводников, перев. с англ. под ред. Г. Е. Пикуса, ИЛ, М., 1959, стр. 5—30.
166. М. Л. Петрова, Л. Д. Розенштейн, ФТТ, 13, 2325 (1971).
167. О. С. Фролов и др., Укр. физ. ж., 11, 146 (1966).
168. N. Einspruch, J. Electrochem. Soc., 108, 1164 (1961).
169. L. Esaki, W. Goward, J. Heer, Appl. Phys. Letters, 4, 3 (1964).
170. W. Ruppel, Ztschr. Phys., 152, 235 (1958).
171. И. Т. Драпак, Тезисы докл. XXII научной сессии, секция физ. и мат. наук, Черновицкий гос. ун-т, Черновцы, 1966.
172. G. Heiland, Ztschr. Phys., 148, 28 (1957).
173. В. А. Мисник, Э. А. Ариштейн, Физика и техника полупроводников, 2, 991 (1968).
174. S. Costa, V. P. Murphy, Anals Acad. brasili. ciêns., 35, 159 (1963).
175. Д. Наследов, Е. Мальшев, ЖТФ, 16, 1135 (1945).
176. K. Böer, U. Küttel, Ann. Phys. (DDR), 2, 217 (1958).
177. А. Д. Зиман, Адгезия пыли и порошков, «Химия», М., 1967, стр. 311—326.
178. М. И. Елинсон, Г. Ф. Васильев, Автоэлектронная эмиссия, Физматгиз, М., 1958, стр. 183—224.
179. А. Ф. Иоффе, Физика полупроводников, Изд. АН СССР, М.—Л., 1957, стр. 99—151.
180. Л. И. Несмелова, ФТТ, 5, 3023 (1963).
181. J. Guerci и др., Internat. Lumenesz. Cympes. Phys. und Chem. Czintillator., München, 1966, стр. 460—465.
182. J. Guerci и др., Phys. Letters, 18, 243 (1965).

Красноярский государственный  
университет