1933 г. Т. XIII, Вып. 1

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

347/18/59 Р 85

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ ИЗОЛЯТОРОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

А. Ф. Иоффе, Ленинград

1. Электрический ток в твердых диэлектриках

Электрическое поле вызывает в проводниках непрерывное перемещение зарядов (ионов или электронов); в изоляторах — квазиупругое их смещение или поворот диполей. Движение зарядов в проводнике продолжается, пока существует поле; смещение в изоляторе происходит со скоростью света, поворот со скоростью установления теплового равновесия. Казалось бы есть достаточно данных для разделения проводимости от диэлектрической поляризации, однако в реальных диэлектриках оба явления так переплетаются, что различить их часто весьма трудно. Во многих случаях мы и до сих пор не знаем, какому из этих явлений приписать диэлектрические потери (нагревание диэлектрика в переменном поле).

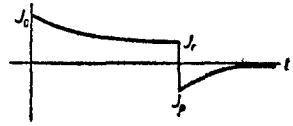


Рис. 1.

Пьер и Жак Кюри впервые произвели систематическое исследование свойств диэлектрических кристаллов в электрическом поле и установили главные законы. Ток здесь обычно не остается постоянным во времени, а убывает после приложения разности потенциалов к диэлектрику, сначала быстро, а затем все медленнее. При замыкании диэлектрика на-короткую появляется ток обратного направления, постепенно спадающий до нуля. Рис. 1 изображает общий ход явления. Здесь I_0 обозначает начальный ток в момент приложения напряжения V; I_r — остаточный ток, устанавливающийся через достаточно долгий промежуток времени; I_p начальный ток поляризации. Если свойства кристалла не меняются от прохождения тока, то $I_0 = I_r + I_p$, причем это равенство справедливо не только для $t = \infty$, но и для любого момента времени t. Исследования распределения потенциала в диэлектрике во время прохождения прямого и обратного тока показали, что причиной спадания тока является накопление объемного положительного заряда близи

катода и отрицательного — вблизи анода. Если измерить напряжение поля E в средней части, где распределение потенциала прямолинейно (рис. 2), то в любой момент времени здесь имеет место закон Ома:

$$\Sigma = \frac{I}{E},$$

причем Σ сохраняет постоянное значение для любого t на рис. 1.

Напряжение поля E, однако, не равно $\frac{V}{D}$, где D толщина кристалла, а должно быть выражено так:

$$E = \frac{V-P}{D}.$$

Здесь P — электродвижущая сила поляризации, которую мне удалось непосредственно измерить [1].

Если площадь поперечного сечения тока обозначить через S, то мы получаем следующее значение удельной электропроводности:

$$\sigma = \frac{I}{S} \cdot \frac{D}{V-P}. \qquad (1)$$

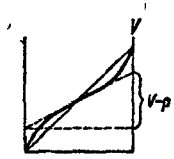


Рис. 2.

Рис. 1 и 2 и уравнение (1) охватывают свойства громадного количества диэлектриков. В одних случаях (слюда, соль, кальцит, кварц), в особенности при низких температурах и малых напряжениях поля, $\frac{I_r}{I_0} \approx 0$ — все заряды, участвующие в прохождении тока, накопляются у электродов, не отдавая им своего заряда до тех пор, пока $\frac{P}{V} \approx 1$. Площади кривой $\int_0^\infty I\,dt$ для прямого и обратного тока в этих случаях равны между собой и выражают количество накопленного у электродов объемного заряда. В других случаях $1 > \frac{I_r}{I_0} \gg 0$ — часть переносимых током зарядов передается электродам. Чем выше температура T и чем сильнее электрическое поле E, тем больше $\frac{I_r}{I_0}$. Однако и в тех случаях, когда I_r почти равно I_0 мы часто наблюдаем ток поляризации I_p, свидетельствующий о накоплении объемных зарядов. Дело в том, что совершенно неверно такое разделение кривой прямого тока (рис. 1) на две части: с самого первого момента $t=0$ ток I_r отдается электродам, а разность $I - I_r$ идет на образование объемного заряда. На рис. 3 заштрихованная площадь тока поляризации, измеряющая объемный заряд, гораздо больше соответственной площадки прямого тока за вычетом остаточного. Как показали прямые измерения ток, проходящий насквозь, определяется пунктирной кривой. Соотношение

ством n_p, идущих на образование объемного заряда, определяется напряжением поля у самого электрода, выражаясь формулой вида:

$$\frac{n}{n+n_p}=Ae^{kE_0}. \qquad (2)$$

Кривую, совершенно аналогичную рис. 1, мы можем получить и тогда, когда в диэлектрике происходит ориентация диполей, сопровождающаяся большой вязкостью. Зависимость тока от времени не позволяет определить механизм явления: нельзя утверждать, например, что I_r есть ток проводимости, а спадание тока от I_0 до I_r вызвано диэлектрической поляризацией. Только данные рис. 2 позволяют решить вопрос о причине спадания тока.

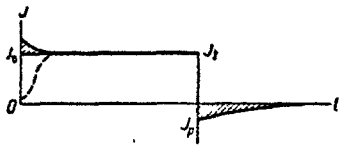


Рис. 3.

Уменьшение тока со временем может быть также вызвано действительным уменьшением электропроводности вследствие удаления током примесей. Если очищение диэлектрика происходит лишь в тонких приэлектродных слоях, удельное сопротивление которых возрастает, то мы получим распределение потенциала, напоминающее рис. 2. Если же очистке подверглась вся толща диэлектрика, то поле будет почти однородным и поляризационная часть кривой на рис. 3 отсутствует. Обратный ток или диффузия могут затем снова повысить электропроводность.

Наконец, кривая, подобная рис. 1, может быть также результатом метода наблюдений. Обычно диэлектрику придают форму пластинки (рис. 4). В предупреждение перехода зарядов вдоль поверхности один из электродов A окружают отведенным к земле кольцом B. На электрод C подается напряжение. Ток между A и C измеряется электрометром E или гальванометром. В момент включения напряжения электрод A отводится к земле и изолируется лишь спустя некоторое время (0,001 — 1 сек.) для наблюдения тока. Однако на изолированном кольце D между электродом A и охранным кольцом B остается свободный заряд, вызванный индукцией со стороны электрода C. Этот заряд затем медленно переходит с кольца D на электрод A и прибавляется к току, проходящему насквозь от C к A. Многие измерения токов в диэлектриках искажены этим источником ошибок. При отведении электрода C к земле, мы получаем на D заряд противоположного знака, который, переходя на электрод A, создаст впечатление тока поляризации. Для того чтобы избежать этой ошибки, необходимо придать диэлектрику такую форму, чтобы электрод A был электростатически защищен от зарядов, распространяющихся между C и B, а изоляционное кольцо D от электрода C. Рис. 5 дает три устройства, удовлетворяющих этим условиям.

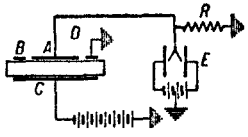


Рис. 4.

На практике измерение электропроводности диэлектриков встречает большие затруднения, когда ток чрезвычайно быстро убывает со временем и когда самое прохождение тока изменяет свойства диэлектрика. Для очень многих кристаллов не представляет сомнения экстраполяция кривой $I=f(t)$ к моменту $t=0$.

Тогда
$$\sigma=\frac{I_0}{S}\cdot\frac{D}{V}.$$

Таковы NaCl, кальцит, квасцы и др. В случае же стекла ток даже за тысячные доли секунды так быстро спадает, что установить значение начального тока I_0 невозможно; с другой стороны, измерение электрического поля E и тока I в некоторый позднейший момент t помимо трудностей, связанных с измерением поляризации P, определяет свойства уже измененного током вещества. Поэтому часто вместо истинной электропроводности измеряют так называемую остаточную электропроводность:

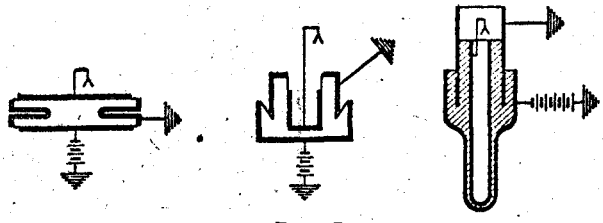


Рис. 5.

$$\sigma_r=\frac{I_r}{S}\cdot\frac{D}{V},$$

хотя она и не имеет ясного физического смысла.

Так как отношение $\frac{I_r}{I_0}$ возрастает с температурой и напряжением поля E, то замена σ на σ_r часто приводит к неправильным выводам. Так, для многих изоляторов (слюда, NaCl, $NaNO_3$ и др.) σ не зависит от E вплоть до полей $10^6\ \frac{\text{вольт}}{\text{см}}$, в то время как, согласно уравнению (2),

$$\sigma_r=Be^{kE_0}\approx Ce^{kE}$$

быстро возрастает с полем. Эта же формула была найдена чисто эмпирическим путем и известна как формула Пуля. Существует ли зависимость истинной электропроводности σ от поля в тех случаях, когда начальный ток I_0 не мог быть определен (например, в стекле), с уверенностью сказать нельзя. Опыты Губмана и Александрова заставляют, однако, думать, что и в стекле σ начинает возрастать лишь в полях больше $6\cdot10^5\ \frac{\text{вольт}}{\text{см}}$.

Точно так же ошибочно определение температурного коэфициента „остаточной" электропроводности σ_r:

$$\frac{1}{\sigma_r}\frac{d\sigma_r}{dT}>\frac{1}{\sigma}\frac{d\sigma}{dt}.$$

В то время, как σ обычно с большой точностью выражается формулой

где B обозначает теплоту диссоциации (при постоянной подвижности), для σ_r получаются весьма сложные зависимости, не имеющие простого физического смысла.

Вопрос о природе зарядов, переносящих ток в диэлектрике, не всегда удается разрешить. С одной стороны, токи часто бывают столь слабыми, что наблюдать вызванные ими продукты электролиза не удается. Если даже при высоких температурах, когда электропроводность достаточна велика, мы убеждаемся в ионном характере тока, то этот результат нельзя переносить на низкие температуры, где относительная роль ионов и электронов часто бывает совсем иная. В лучше проводящих твердых диэлектриках мы встречаемся с другой трудностью: выделенный в результате электролиза металл не покрывает ровным слоем катод a, а вырастает там иголочками, которые разветвляясь, проникают через весь диэлектрик, и образуют металлические мостики, соединяющие электроды. С этого момента выделение продуктов электролиза резко падает, не удовлетворяя более закону Фарадея; кроме того, значительная часть катионов выделяется и отдает свой заряд внутри диэлектрика, образуя дендриты. Для предупреждения этого Тубандт прокладывает между кристаллом и катодом слой α AgJ, $BaCl_2$ и др. С уверенностью можно только сказать, что там, где закон Фарадея был с достаточной точностью подтвержден, мы имеем дело с ионной проводимостью; там, где обнаружен эффект Холла соответственной величины, имеется перенос электронов током. Установлены также случаи смешанной проводимости с самыми различными соотношениями электронной и ионной составляющей. Чисто ионной проводимостью обладают NaCl, KCl, NaF, AgCl, AgBr, $AgNO_3$, $NaNO_3$ — галлоидные соли Pb и Ba, стекла. Чисто электронной — окислы, сернистые соединения Cu, Pb, Mo, Sn, карбиды и нитриды тяжелых металлов. Смешанная проводимость установлена в CuCl. Модификации β Ag_2S, Ag_2Se, Ag_2Fe обладают смешанной проводимостью, тогда как модификации α тех же солей — чисто ионные проводники.

Ионный или электронный характер проводимости определяется работой диссоциации U. Число n-зарядов, находящихся в состоянии свободного движения, и обладающих энергией на U единиц, превышающей энергию их равновесного положения в кристаллической решетке, определяется выражением:

$$n = Ne^{-\frac{U}{kT}},$$

где N — общее число частиц данного рода, k — постоянная Больцмана и T — абсолютная температура. Величина kT имеет при комнатных температурах значение 0,028 вольт-электронов. Поэтому для значений U, превышающих 1 V, $\frac{n}{N} < 10^{-17}$, а при $U = 1{,}4$ V $\frac{n}{N} = 10^{-22}$, что обозначает 1 заряд в 1 $см^3$. По сра-

внению с различием в степени диссоциации различие подвижностей ионов и электронов играет второстепенную роль. Значение U для ионов может быть определено из температурного хода диффузии и электропроводности, выражающейся с большой точностью формулой:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\alpha}{kT}}, \tag{3a}$$

Однако величина α может и не совпадать с U, если изменение подвижности с температурой того же порядка, что и рост диссоциации. Экспериментальное разделение α и U возможно только в отдельных случаях, когда, например, ионы, весьма медленно рекомбинируют. Тогда быстрым охлаждением (закалкой) можно получить диэлектрик с повышенной диссоциацией, определяемой соответствующей высокой температурой, но с подвижностью, отвечающей низкой температуре. В таких случаях (кварц) оказывается, что U приближается к $\frac{\alpha}{2}$. Для типичных ионных проводников α имеется значение от 1 до 0,3 V. Следовательно, U от (0,5—1) до (0,15—0,3) вольт. Для каменной соли, например, $\alpha = 1$ V; $u \approx 0{,}5$ V. При этом $\frac{n}{N} \approx 10^{-9}$, $n = 10^{13}\ \frac{\text{ионов}}{\text{см}^3}$. С другой стороны, работа диссоциации электрона, принадлежащего иону хлора определяется наибольшей длиной волны света, вызывающего еще внутренний фотоэффект. В каменной соли эта граница $\lambda \leqslant 240\ \mu\mu$, а соответствующая ей $h\nu \geqslant 5$ вольт электронов. Степень тепловой диссоциации электронов поэтому должна быть 10^{-87}. Даже в рентгенизованной каменной соли срыв электрона с атома натрия требует работы $h\nu > 1{,}5$ V. Поэтому и рентгенизованная каменная соль не обладает темновой электронной проводимостью при обычных температурах.

Наоборот, в диэлектриках с электронной проводимостью работа диссоциации электрона меньше 1 V, тогда как диссоциация иона требует большей энергии. Так, например, в чистом Cu_2O $U = (0{,}8—1{,}5)$ V, а в областях, где имеется избыточный кислород, $U = (0{,}3—0{,}6)$ V, тогда как для ионов Cu^+ можно считать $U > 1$ V.

2. Ионные проводники

Основным фактом, с которым приходится считаться при изучении электропроводности твердых электролитов, является громадное влияние сравнительно ничтожных примесей. Оно сказывается, во-первых, в увеличении электропроводности и, во-вторых, в накоплении объемных зарядов. Различные „химически чистые" образцы аммиачных квасцов дали, например, при измерении удельную электропроводность: 8000; 1300; 4200; $36\,000 \cdot 10^{-16}\ \frac{1}{\Omega}$.

После трех- и четырехкратной кристаллизации с использованием одних и тех же

удалением поверхностного слоя, нам удалось получить несколько десятков кристаллов с электропроводностью $(21 \pm 1) \cdot 10^{-16} \frac{1}{\Omega}$. Механические включения при этом не влияют существенно на электропроводность. Наибольшее влияние оказывает примесь, входящая в виде твердого неупорядоченного раствора. Повышение диссоциации превышает при этом число введенных ионов, так что каждый введенный в решетку ион снижает работу диссоциации в некоторой области, охватывающей сотни атомов. Неравномерное распределение примесей в кристалле часто приводит к ряду необратимых явлений при нагревании и при деформации его. Диффундируя и перераспределяясь, примеси меняют суммарную электропроводность образца. Эти явления были изучены Б. Гохбергом[4] в каменной соли и позволили объяснить ряд аномалий.

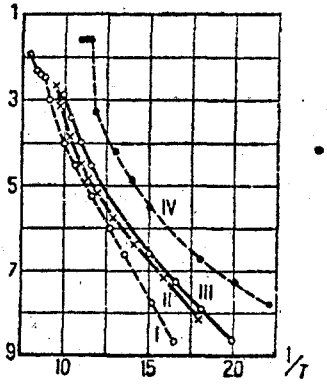


Рис. 6.

Хорошо известно, что реальный кристалл отличается от математической схемы кристаллической решетки. Возникающие в ходе процесса кристаллизации нарушения правильности решетки могут быть обнаружены по ряду признаков. Они оказывают большое влияние на такие свойства, как механический предел упругости, окрашивание кристалла. Смекаль пытался приписать этим неоднородностям решающую роль в создании и движении ионов. Однако подробный анализ показывает, что механические неоднородности практически не влияют на электропроводность, но что она очень чувствительна к химическим примесям. Одним из оснований для утверждения, что главная масса ионов создается при низких температурах в испорченных участках решетки, служил ход электропроводности щелочно-галлоидных солей с температурой

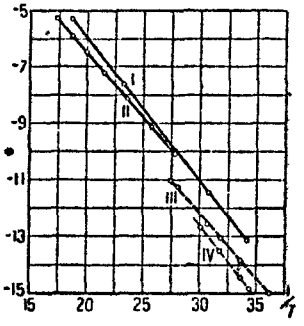
$$\sigma = A_1 e^{-\frac{B_1}{T}} + A_2 e^{-\frac{B_2}{T}}. \qquad (4)$$

Первый член относился Смекалем к ионам испорченных мест, второй ко всей остальной решетке. Опытное определение чисел переноса при разных температурах в NaCl, произведенное Т. Д. Тазулаховым дало, однако, этой формуле совершенно иное толкование: первый член выражает ток, переносимый ионами натрия, второй — ионами хлора. Уже при 700° С второй член превышает первый, тогда как при комнатной температуре он не играет никакой роли — весь ток переносится ионами натрия. Таково же объяснение и для $PbCl_2$. В следующей таблице приведены значения B_1 и B_2 для ряда твердых электролитов. Соответственные кривые изображены на рис. 6.

Кривая *I* относится к NaF, *II* — NaCl; *III* — NaBr и *IV* — NaJ.

	B_1	B_2
NaCl	10 500	30 0 0
NaBr	9 200	22 000
NaJ	6 300	16 000
PbJ_2	4 700	13 900

Для ряда других диэлектриков перенос тока производится во всем измеренном интервале температур ионами одного знака. В этих случаях второй член в формуле (4) отпадает и вся кривая с большей точностью выражается одночленной формулой. Правда, в литературе можно найти данные более сложного характера, но все они вполне объясняются экспериментальными ошибками: несоблюдением указанных выше условий измерения, неоднородными химическими примесями, применением мелкокристаллических агрегатов. Везде, где эти ошибки опыта были исключены, для одного вида ионов получается простая формула (3):



I — кварц,
II — селитра,
III — кальцит,
IV — аммиачные квасцы.
Рис. 7.

	B		B
$PbCl_2$	5 600	$NaNO_3$	10 000
AgCl	12 500	KNO_3	10 000
AgBr	10 000	CaF_2	11 500
β AgJ	12 000	$CaCO_3$	11 000
TlCl	10 500	Квасцы	10 500
TlBr	9 800	SiO_2	10 000
TlJ	8 100		

На рис. 7 даны некоторые из этих прямых. *I* относится к кварцу, *II* — $NaNO_3$; *III* — $CaCO_3$, *IV* — квасцам. Особенно убедительны измерения электропроводности $NaNO_3$ В. Гохберга и Н. Усатой[5] (прямая *II*), доведенные до температуры плавления. Логарифм электропроводности на всем протяжении выражается линейной функцией $\frac{I}{T}$, согласно формуле (3а). Здесь нет никаких следов участия предполагавшихся Смекалем ионов меньшей работы диссоциации из испорченных мест решетки. Измерения прессованных порошков или замена истинной проводимости отношением остаточного тока к разности потенциалов приводит к искажению кривой и, в частности, к видимости двух видов ионов. Выше 200° С накопление объемных зарядов током отсутствует, и мы получаем истинный температурный коэфициент. Ниже же 200° С имеется поляризация, возрастающая с понижением температуры и поэтому температурный коэфициент получается иной (обычно больше истинного).

Количество электричества Q, накопленное внутри диэлектрика в процессе прохождения тока, может быть с достаточной точно-

$\int_0^\infty I_p\,dt$. Действительно, если мы имеем в диэлектрике n-зарядов e, сместившихся по направлению тока, на величину x при расстоянии между электродами D, то

$$D_x \int_0^\infty I_p\,dt = xne. \tag{5}$$

Обыкновенно вся средняя часть диэлектрика остается нейтральной и заряды скопляются в тонких слоях вблизи электродов: в $CaCO_3$ на расстояниях $10^{-4}-10^{-3}$ *см*, а в $NaNO_3$ — $10^{-3}-10^{-2}$ *см*. Поэтому практически x мало отличается от D, и мы можем принять:

$$\int_0^\infty I_p\,dt = ne = Q. \tag{5a}$$

Определив в этом предположении распределение объемных зарядов, можно затем исправить значение Q на основании уравнения (5).

Сделав предположение, что ранее образовавшиеся объемные заряды не смещаются при дальнейшем прохождении тока, мы можем определить расстояние d от электрода, на котором застрянет центр тяжести зарядов dQ, переносимых током за некоторый промежуток времени по тому повышению потенциала поляризации dP, который он производит:

$$I\,dt \approx dQ = C\,dP,$$

где C емкость относительно электрода, равная $C = \varepsilon \frac{S}{4\pi d}$.

Величину dP можно определить по уменьшению тока за время dt:

$$\frac{dP}{V} = \frac{dI}{I_0},$$

откуда

$$d = \frac{\varepsilon S}{4\pi}\,\frac{V}{I_0}\,\frac{d\log I}{dt}. \tag{6}$$

Вычисленные таким образом значения d получают весьма простой физический смысл. В случае $CaCO_3$, где сквозным током можно пренебречь, d с первого момента до конца сохраняет постоянное значение. Плотность зарядов убывает с расстоянием от электрода по экспоненциальному закону. Теория этого случая разработана Г. Паффе[6] и дает хорошее согласие с опытом. Впрочем, она не объясняет поразительного постоянства величины d, не зависящей ни от температуры, ни от поля, ни от плотности тока.

В случае $NaNO_3$, где имеется кроме накопления объемного заряда значительный сквозной ток, теория Паффе не дает пра-

вильного представления о ходе явления. Здесь d определяется расположением введенных в кристал примесей. Если примеси вводились диффузией со стороны электродов, то и объемные заряды распределяются в этом слое на некотором постоянном среднем расстоянии d с постепенно убывающей плотностью от электрода во внутрь. Если же примеси равномерно распределены в массе кристалла, то и заряды распределяются равномерно, причем всегда заполнение кристалла объемным зарядом происходит постепенно, начиная от электродов. Плотность же заряда тем больше, чем больше концентрация примесей.

Механизм ионной проводимости кристалла можно себе представить следующим образом. Флуктуации теплового движения выводят некоторый ион из положения его устойчивого равновесия в решетке в одну из соседних ячеек, где его заряд является избыточным. Вместе с остальными ионами данного участка кристалла вошедший в него ион образует новую систему, где число ионов данного знака на единицу больше, чем число противоположных. Искажение решетки уменьшается с удалением от того места, где находится избыточный заряд.

Вся эта картина в случае диффузии смещается хаотически, в электрическом же поле перемещается по направлению поля, причем одни ионы решетки выходят из искаженной области, другие в нее вступают. Работа трения, выделяющаяся в виде джоулевой теплоты, производится этими пограничными ионами. В легкодеформируемой решетке при очень плавном переходе искаженной области в нормальную, сопротивление может быть очень мало. Вероятно, таким образом, можно будет объяснить исключительно большие значения электропроводности (достигающие $1000\,\frac{1}{\Omega}$), наблюдаемые в некоторых кристаллах с чистой ионной проводимостью (Ag_2S, $AgCl$). Наоборот, мне кажется, неправильно представлять себе даже как первое приближение кристаллическую решетку неизменной и ион, протискивающимся сквозь энергетические барьеры между отдельными ячейками решетки. В случае Ag_2S такое представление приводит к невероятным выводам, например, что длина свободного пробега иона в решетке в сотни раз больше, чем пробег электрона в серебре. Вычисленная из структуры решетки величина энергетического барьера при переходе иона из одной неизменной решетки в другую также не совпадает с температурным ходом подвижности и электропроводности.

Можно ли приписывать кристаллической решетке определенную степень диссоциации, т. е. предполагать, что некоторое небольшое число ионов в каждый момент находится в состоянии подвижности, отличном от остальной массы кристалла?

В изложенной выше картине мы должны были бы говорить о ряде искаженных областей с избыточным или недостаточным

в факте „закалки" диэлектриков (например кварца): после быстрого охлаждения они сохраняют повышенную электропроводность, которая исчезает с такой же медленностью, как повышение электропроводности, вызванное искусственным ионизатором (лучами радия, ультрафиолетовым светом). Естественно предположить, что во всех этих случаях мы имеем определенное число особых ионов, находящихся в состоянии диссоциации, вызванной теплом, светом или лучами радия, тогда как подвижность, если судить о ней по скорости возвращения к нормальной проводимости, во всех этих случаях соответствует комнатной температуре, и может считаться однозначной функцией температуры. Подвижность восстанавливается быстро, тогда как диссоциация лишь очень медленно подходит к равновесному значению.

3. Электронные проводники

Можно различать три случая электронной проводимости: 1) во многих ионных проводниках мы наблюдаем электронную проводимость, если кроме теплового движения имеются еще иные источники ионизации — ультрафиолетовый свет, рентгеновы лучи, α- и β-лучи; 2) в тех случаях, когда одного теплового движения достаточно для электронной диссоциации, она повышается при освещении и 3) часты случаи, когда коллоидные включения металлов делают диэлектрики фоточувствительными и создают электронный ток. В NaCl очень короткие ультрафиолетовые волны или рентгеновы лучи, срывая электроны с ионов хлора, возвращают их на ионы натрия. Для срыва электрона с образовавшихся внутри решетки атомов натрия требуется гораздо меньшая энергия и поэтому предварительно рентгенизованная каменная соль становится светочувствительной в видимом свете, тогда как до рентгенизации соль не меняла своего сопротивления при освещении. Это явление я впервые заметил в 1904 г., изучая влияние рентгеновых лучей на электропроводность кристаллов. Рентгенизованная соль меняла свое сопротивление при прохождении облаков, а переход от темноты к яркому свету увеличивает электропроводность в 10^6 раз.

Такими же свойствами обладают и другие щелочно-галлоидные соли, а также галлоидные соли серебра. Подробное исследование электрического тока в таких кристаллах, спектров поглощения и наблюдаемой в них фосфоресценции, произведенное Р. Полем и Б. Гудденом, в значительной степени выяснило механизм явления.

Электронным токам в диэлектриках и полупроводниках и влиянию на них света было посвящено за последние годы большое число исследований в связи с их выпрямительными и фотоэлектрическими свойствами, получившими широкое техническое применение.

Литература по этим вопросам изложена в ряде подробных монографий (Б. Гудден[7], Юз и дю-Бридж[8], Никс[9], Арсеньева и Бронштейн[10]). Основанные на этих фактах теоретические

соображения изложены А. Г. Вильсоном и Бронштейном поэтому я буду преимущественно излагать новые экспериментальные данные нашей лаборатории.

Примеси играют в электронных проводниках еще большую роль, чем в ионных. Так, удельная электропроводность Cu_2O может быть изменена поглощением кислорода от $10^{-10}\frac{1}{\Omega}$ до $10^{-2}\frac{1}{\Omega}$ при комнатной температуре. Причиной этого действия нужно считать то обстоятельство, что избыточный кислород создает области с пониженной работой диссоциации. Так, в чистом Cu_2O из температурного коэфициента сопротивления формулы (3) мы получаем для $B_0 = 0{,}72$ вольт-электронов, тогда как при содержании 0,1% O_2 $B = 0{,}18$ вольт-электронов так же как в чистом CuO. Изучение температурного хода электропроводности Cu_2O с различным содержанием избыточного кислорода привело к следующей картине[11].

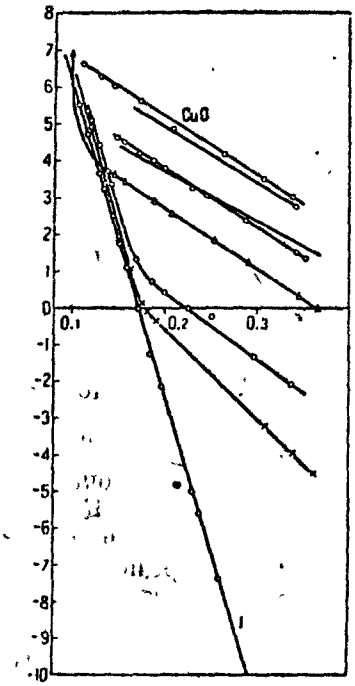


Рис. 8.

Чистый Cu_2O обладает собственной проводимостью σ_0, выражаемой прямой *I* между 700 и 0° С (рис. 8) К этой электропроводности прибавляется электропроводность участков, измененных включением кислорода. Эта добавочная электропроводность σ_1 также выражается прямой линией с наклоном, несколько убывающим с увеличением концентрации CuO. Общая электропроводность образца на всем интервале температур может быть получена простым сложением $\sigma = \sigma_0 + \alpha_1 \cdot \sigma_1$ и возрастает с концентрацией, однако точной количественной связи $\sigma_1 = f(c)$ получить еще не удалось, так как кислород распределяется в образцах Cu_2O неравномерно.

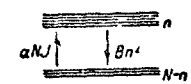


Рис. 9.

Несколько иной эффект имеет отнятие кислорода от кристаллов Mo_2O_5 [12]. Здесь с уменьшением содержания O увеличивается не только электропроводность, но и ее температурный коэфициент. Однако в этом случае измерение удалось произвести лишь в ограниченном интервале температур (150° С) поэтому общей закономерности $\sigma = f(T, c)$ установить еще нельзя.

Простейшая теория электронной концентрации как равновесия между диссоциацией и рекомбинацией электронов в кристаллической решетке может быть изображена энергетической схемой рис. 9. Нижние линии изображают зону заполненных

J перебрасывает некоторую часть из общего числа N связанных электронов в полосу незаполненых уровней. В состоянии равновесия в этой верхней полосе находится n электронов. Столько же незаполненных уровней остается в нижней полосе. Равенство между диссоциацией и рекомбинацией требует, чтобы

$$\gamma N = \beta n^2. \tag{7}$$

Электропроводность, определяемая числом n свободных электронов, должна расти как $\sqrt{N}$, что опытами не подтверждается. Повидимому σ растет гораздо быстрее, чем $\sqrt{N}$ и даже N. Когда источником диссоциации является тепловое движение можно положить:

$$\frac{\gamma}{\beta} = AT^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{U}{kT}}.$$

Температурный коэфициент электропроводности α [формула (3а)] должен тогда по формуле (7) равняться $\frac{U}{2}$. Значение U может быть определено из предельной длины волны, способной еще вызвать диссоциацию электронов в решетке (внутренний фотоэффект). Точных сравнений α и U до сих пор сделать не удалось. Существующие данные не противоречат соотношению $\alpha = \frac{U}{2}$, но и ни в какой степени его не доказывают. Изучение фотоэффекта в диэлектрических кристаллах, несомненно, доказывает неверность третьего вывода из тех же предпосылок. Когда диссоциация производится светом интенсивности $J\gamma = \alpha J$ и добавочная фотопроводимость σ_p должна расти пропорционально $\sqrt{J}$, тогда как с большой точностью установлено, что $\sigma_p \backsim J$. Это расхождение связано, повидимому, с тем фактом, что диссоциированные светом электроны не возвращаются на свои первоначальные уровни, а остаются внутри решетки в возбужденном состоянии с энергией промежуточной между начальной и энергией электронов фотопроводимости. Существование таких промежуточных уровней доказывается тем, что после освещения кристалла светом, повышающим его проводимость, спектр поглощения его изменяется: в нем появляется область поглощения больших длин волн, чем те, которые вызвали первоначальный фотоэффект. В таком возбужденном состоянии свет значительно большей длины волны способен увеличивать электропроводность, причем под действием такого освещения самое возбуждение исчезает и кристалл снова возвращается в первоначальное состояние, теряя чувствительность к длинным волнам. Количество электронов, которое освобождается во время исчезновения возбужденного состояния почти равно тому, которое было выведено из кристалла током во время освещенной короткой длиной волны. Возбуждение исчезает также в результате тепловых флуктуаций тем быстрее, тем выше температура.

Другой факт, свидетельствующий о прилипании электронов в промежуточных уровнях в решетке — образование объемных зарядов из электронов при прохождении тока. Эти заряды, однако, не воссоединяются в темноте, несмотря на создаваемое ими поле. Следовательно, они не находятся в непрерывной полосе свободных уровней решетки, и не могут в ней передвигаться. Освещения красным светом достаточно, чтобы снова перевести их в состояние электронов проводимости. Что мы имеем здесь дело с электронами доказывает присутствие явления Холла[13].

Из состояния возбуждения электроны могут быть выведены как в зону свободных уровней проводимости, так и в свое нормальное положение связанных электронов решетки. Для возвращения в исходное состояние прилипшие электроны должны преодолеть некоторый энергетический барьер, прозрачность которого быстро возрастает с возрастанием энергии теплового движения. Будем называть поэтому электроны в этом состоянии метаустойчивыми. Вопрос о том, связаны ли они с местными искажениями решетки или являются свойством правильно построенных решеток остается открытым.

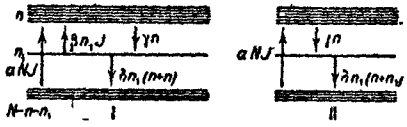


Рис. 10.

Учитывая большое число метаустойчивых уровней для фотоэлектронов в решетке, мы должны изменить схему равновесия. Рис. 10 дает распределение уровней. Общее число электронов обозначим через N, на метаустойчивых уровнях — через n_1, а в непрерывной зоне свободных уровней через n. Рассмотрим две схемы I и II (рис. 10). Причем мы будем допускать, что $n+n_1 \ll N$, и что число метаустойчивых уровней очень велико по сравнению с n_1.

В случае равновесия имеют место соотношения:

$$\begin{array}{ll} I & II \\ \alpha NJ+\beta n_1 J=\gamma n, & \alpha NJ=\gamma n, \\ \alpha NJ=\delta n_1\,(n+n_1). & \alpha NJ=\delta\,(n_1+n). \end{array}$$

Для II схемы $n=\frac{\alpha N}{\gamma}J$; для I получается квадратичное выражение, которое можно упростить, предполагая, что $n \ll n_1$, что вытекает из метаустойчивого характера уровня. Тогда

$$n=\frac{\alpha}{\gamma}NJ+\beta\sqrt{\frac{\alpha}{\delta}}J^{3/2}. \qquad (8)$$

Очевидно, что II схема получается и I допущением $\beta=0$. Повидимому β не равно нулю, если присутствует и красный свет, переводящий возбужденные электроны в свободное состояние или же, если мы имеем дело со светом, способным одно- [illegible] и из нормальных и из мета-

устойчивых уровней. В этих случаях можно ожидать небольшого отклонения от пропорциональности тока с силой света при очень больших интенсивностях.

При отсутствии света β, повидимому, весьма близко к нулю, так как не наблюдается заметного повышения электропроводности в состоянии возбуждения. Если бы та же схема уровней могла быть распространена на тепловое равновесие, то мы имели бы $\alpha = U$, вместо $\alpha = \frac{U}{2}$. При тепловой диссоциации мы, однако, не имеем электронов на метаустойчивых уровнях и поэтому более вероятна схема рис. 9.

Измерение постоянной закона Холла позволяет определить число электронов как находящихся в состоянии теплового равновесия при разных температурах, так и создаваемых светом. Опыты Фогта показали, что α в формуле (3а) действительно измеряет температурный ход числа электронов в зоне свободных уровней. Измерения электропроводности и термоэлектродвижущей силы установили, что длина свободного пробега электронов в полупроводниках такова же как и в металлах.

Для выражения силы тока I пользуются двумя выражениями

$$I = Ne = \frac{x}{D}, \tag{9}$$

где N — общее число участвующих в течение секунды в прохождении тока электронов, e — заряд электрона, x — среднее перемещение одного электрона вдоль поля, а D — расстояние между электродами. Закон Ома получается из допущения $x = kE$, где E — напряжение поля.

Вместо этого можно также изображать плотность тока i обычной формулой:

$$i = neuE. \tag{10}$$

Здесь n — число электронов в единице объема, u — подвижность.

Очевидно, что

$$n = \frac{k}{u} \cdot \frac{N}{DS},$$

где S — площадь электродов. Ошибочно было бы считать $\frac{N}{DS} = n$. Действительно, $\frac{N}{DS}$ — число электронов, возникших в 1 *см*³ за 1 сек., тогда как n — число электронов в 1 *см*³ в состоянии стационарного равновесия; k выражает проекцию перемещения электрона от момента его создания до момента прилипания на направление поля при $E = 1$; u — есть проекция средней скорости перемещения электрона при том же поле. Связь между k и u определяется средней продолжительностью τ-существования электрона в зоне свободных уровней или обратной вели-

чиной w-вероятностью прилипания и рекомбинации; $k = u\tau$, $u = wk$. Подвижность u-электронов можно определить через длину свободного пробега l и среднюю скорость электрона v:

$$u = \frac{1}{2}\frac{e}{m}\cdot\frac{l}{v}.$$

Как длину свободного пробега l, так и скорость v можно считать почти одинаковыми для всех полупроводников:

$$l \approx 10^{-6}\,\frac{см}{сек};\ \frac{e}{m} = 1{,}76\cdot 10^{-7}\ \text{абс. эл.-магн. ед.};$$

$$v \approx 6{,}7\cdot 10^{5}\,T^{1/2}\,\frac{см}{сек};\ v_{290^\circ} = 1{,}1\cdot 10^{7}\,\frac{см}{сек};$$

$$u \approx 1\cdot 10^{-6}\ \text{абс. ед.} \approx 10^{2}\,\frac{см}{сек}\cdot\frac{см}{вольт}.$$

Таким образом n определяется из выражения (10):

$$n = \frac{1}{eu}\frac{i}{E} = \frac{1}{eu}\sigma \approx 6{,}3\cdot 10^{17}\sigma. \qquad (11)$$

Наоборот, величины k, τ или w сильно зависят от свойств данного кристалла и меняются в десятки раз при переходе от одного экземпляра к другому. Как общее правило, электроны не прилипают после каждого пробега l, а лишь меняют направление своей скорости и накопленную на свободном пути энергию. Благодаря этому k иногда достигает $10^{-3}\,\frac{см}{вольт}$; $\tau = 10^{-5}$ сек., а так как средний промежуток времени между двумя столкновениями $\tau = \frac{l}{v} \approx 10^{-13}$ сек., то это значит, что прилипание наступает в среднем лишь после 10^{8} столкновений. Это не должно нас удивлять, если мы вспомним, что прилипание электрона к резко электроотрицательной молекуле кислорода в газе происходит лишь после 10^{6} столкновений.

При полях порядка $1000\,\frac{вольт}{см}$ x достигает значения нескольких миллиметров или десятых миллиметра, т. е. всего расстояния до электрода. В этих случаях мы получаем ток насыщения и из выражения (9), зная X и D определяем N — число, созданных светом в секунду электронов.

В этих случаях Гуддену и Полю удалось установить, что число вырванных светом электронов N весьма близко приближается к числу поглощенных фотонов Z. Однако эта простая связь справедлива лишь для спектральной области слабого поглощения со стороны более длинных волн от полосы поглощения. Когда мы входим в самую полосу поглощения, начиная с коэфициента поглощения $1\,мм^{-1}$, отношение $\frac{N}{Z}$ начинает резко

уменьшаться и становится равным нулю в центре полем. Возможно, что в этих случаях свет, поглощаясь в тонком слое у места входа, настолько увеличивает его электропроводность, что поле в слое резко падает по сравнению с полем в неосвещенной части кристалла, и напряжения поля внутри слоя недостаточно не только для тока насыщения, но и для извлечения из него сколько-нибудь значительной части электронов. К этому присоединяется еще перераспределение теплового равновесия электронов, когда в том же кристалле граничат области большой и слабой диссоциации.

В таких электрических полях, которые извлекают все создаваемые светом электроны, ток насыщения измеряет их число. Понятно, что это число пропорционально, а в тех случаях, когда все поглощение света сводится к диссоциации электронов, — и равно числу световых квантов. Более замечательно, что и в слабых электрических полях, где еще справедлив закон Ома и где фототок измеряет число электронов в кубическом сантиметре в состоянии равновесия, фототок пропорционален интенсивности света, тогда как простейшая схема равновесия (рис. 9) заставляла ожидать пропорциональности n не с J, а с $\sqrt{J}$.

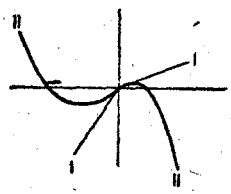


Рис. 11.

Когда наряду со световой проводимостью имеется и темновая такого же порядка величины, условия равновесия значительно усложняются. Электропроводность в данном месте нельзя считать функцией количества поглощенных в данном участке световых квант. Электрическое поле и диффузия переносят значительные количества электронов из соседних, а иногда и из достаточно удаленных сильнее освещенных участков. Так, например, в кристаллах куприта, освещенных со стороны одного электрода, мы наблюдали[14] втрое или даже вдесятеро более сильный ток, когда освещенный электрод служил катодом, чем при обратном направлении тока (рис. 11, прямые I). Еще сложнее явления в сильных полях, уносящих фотоэлектроны на значительные расстояния и выводящих их из кристалла. Здесь мы наблюдаем уменьшение тока при освещении, достигающее 40%. На рис. 11 нанесен фототок, полученный вычитанием темнового тока из тока при освещении. Прямые I относятся к полям до 100 $\frac{вольт}{см}$; кривые II к полям до 5000 $\frac{вольт}{см}$.

При жидком воздухе, когда темновой ток в 1000 раз слабее светового, не наблюдается ни резкой асимметрии тока с направлением, ни уменьшения тока при освещении вплоть до полей в 12 000 $\frac{вольт}{см}$. Точно так же и чисто темновой ток, подчиняясь строго закону Ома, не дает никаких аномалий. Последние

появляются лишь при сочетании темновой и световой проводимости, что заставляет предполагать, что уровни энергии электронов световой проводимости отличаются от уровней при тепловом равновесии.

Кроме увеличения электропроводности в кристаллах наблюдается и появление электродвижущей силы при одностороннем освещении. Между местом входа и местом выхода света устанавливается разность потенциалов порядка нескольких сотых или десятых вольта. Дембер, открывший это явление, предложил для его объяснения две гипотезы: 1) световое давление и преимущественное выбрасывание электронов светом в направлении своего распространения и 2) осмотическое давление, вызванное разностью концентраций электронов в месте входа и выхода. Измеренное нами[14] распределение потенциала в освещенном кристалле находится в согласии с первым явно неверным объяснением и плохо согласуется со вторым: мы нанесли на кристалл возгонкой в пустоте четыре прозрачных золотых электрода (рис. 12). Освещенный электрод всегда оказывается положительным по отношению ко всем остальным, что понятно с обеих точек зрения. Но замечательно, что противоположный электрод (*3* на рис. 12) оказывается отрицательным не только по отношению к *1*, но и по отношению к *4*, хотя он не может быть менее освещен, чем *4*.

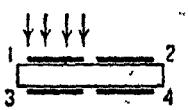


Рис. 12.

Хотя, таким образом, первое объяснение Дембера и дает качественно правильную картину, оно совершенно недостаточно для количественного объяснения эффекта. Как асимметрия фотоэффекта в видимом свете, так и световое давление слишком малы, чтобы создать электродвижущие силы в несколько десятых вольта.

Другое объяснение также не вполне удовлетворительно. К электронам в полупроводнике можно применять формулы классической статистики. Поэтому фотоэлектродвижущая сила P, возникающая между двумя участками кристалла с электронными концентрациями n_1 и n_2, может быть представлена в виде:

$$P=\frac{RT}{F}\log\frac{n_1}{n_2},^{15} \qquad (12)$$

где R — газовая постоянная, F — постоянная Фарадея, а T — абсолютная температура; $\frac{RT}{F}$ имеет значение 0,028 V при комнатной температуре. Поэтому при $\frac{n_1}{n_2}=2$, $P=0{,}02$ V. Для $P=0{,}2$ V необходимо иметь $\frac{n_1}{n_2}=7000$. Однако электропроводность, измеряющая концентрацию свободных электронов n не дает такого сильного возрастания, которого заставляет ожидать формула (12).

Таким образом статистическое равновесие с одной полосой

свободных уровней, лежащее в основании формулы (12), недостаточно для объяснения фотоэлектродвижущих сил. Необходимо принять во внимание объемные заряды, переход электронов на метаустойчивые уровни и связанные с этим смещения электронного равновесия. Нельзя считать также доказанным, что средняя кинетическая энергия электронов определяется температурой кристалла. Фотоэлектроны могут находиться в зоне свободных уровней, отвечающих бо́льшим энергиям, чем тепловые электроны.

На границе между полупроводником и металлом проявляются некоторые особые свойства (выпрямление и фотоэффект), хорошо изученные экспериментально, но еще не объясненные теоретически. Оба свойства связаны с присутствием на границе раздела тонкого слоя полупроводника значительно меньшей проводимости, так называемого запорного слоя (Sperrschicht). Выход электронов из полупроводника через этот слой затруднен, тогда как для входящих в полупроводник из металла электронов он представляет значительно меньшее сопротивление. При малых разностях потенциалов в запорном слое порядка меньше 10^{-2} V ток симметричен. С возрастанием разности потенциалов до нескольких десятков и даже сотен вольт сопротивление запорного слоя для направления тока, переносящего электроны из металла в полупроводник, падает, тогда как для противоположного направления оно растет, и ток в первом направлении во много раз больше, чем в противоположном. Отношение этих токов в большом интервале напряжений сохраняет постоянное значение, если только позаботиться о сохранении постоянной температуры в запорном слое. С повышением температуры коэфициент выпрямления падает и достигает нуля около 200° C.

При освещении запорного слоя наблюдается поток электронов из полупроводника в металл, плотность I которого в широких пределах пропорциональна освещенности. Этот поток создает фотоэлектродвижущую силу P порядка нескольких сотых и десятых вольта, которая растет несколько медленнее, чем освещенность. Знак фотоэффекта не зависит от природы металла. Даже в тех случаях, когда металлом служит цинк или алюминий, контактный потенциал которых меньше, чем закиси меди, ток при освещении все же переносит электроны из закиси меди в цинк, а не наоборот.

Выпрямление и фотоэффект на границе полупроводник — металл обыкновенно связаны друг с другом, однако установлены случаи (селен, закись меди), когда фотоэффект наблюдается при отсутствии выпрямления, когда для темнового тока подтверждается закон Ома. Впрочем, возможно, что в этих случаях самый запорный слой и не подчиняется закону Ома, но его сопротивление настолько мало по сравнению с сопротивлением остальной части полупроводника, что свойства запорного слоя не сказываются на общем токе.

Опыты Шоттки убедительно показали, что запорный слой представляет собой в Cu_2O действительный материальный, плохо

проводящий слой, толщины от 10^{-6} до 10^{-5} *см*. Лосев обнаружил в кристаллах карборунда непроводящие прослойки порядка от 10^{-4} до 10^{-3} *см*, дающие как резкое выпрямление, так и фотоэффект. Оба свойства растут с уменьшением толщины прослойки от 10^{-3} до 10^{-4} *см*, и исчезают совершенно с удалением прослойки.

Значительная толщина запорного слоя ставит препятствия его теоретическому объяснению. Иоффе, Френкель[16], Нейманн[17], Вильсон[18], предложили теорию, основанную на условиях перехода электронов из металла через энергетический барьер, и приводящую к правильной зависимости тока от напряжения и температуры. Однако эта теория неприменима к барьерам порядка 10^{-5} *см*. Такие же трудности представляет и другое объяснение выпрямления вырыванием электронов полем из металла, так как при слое 10^{-4} *см* и разности потенциалов 0,1 V пришлось бы допустить, что поле $10^3 \frac{\text{вольт}}{\text{см}}$ уже способно давать большой электронный ток на границе металл—полупроводник и притом независимо от их контактных потенциалов.

К меньшим противоречиям приводит третье предложенное нами объяснение. Запорный слой имеет толщину порядка длины свободного пробега. Часть электронов испытывает в нем столкновения и создаёт значительную разность потенциалов. Некоторая часть электронов проходит, однако, без столкновений насквозь. Эта часть больше при переходе из металла, где имеется распределение Ферми, чем из полупроводника с классическим больцмановским распределением. Для объяснения фотоэффекта приходится допустить, что на границе со средой, обладающей значительной диэлектрической постоянной, работа вырывания электрона с поверхности металла резко падает и фотоэффект из металла соответственно становится маловероятным, тогда как вырывание связанных электронов из полупроводника происходит с той же вероятностью, как и при отсутствии металла.

Выпрямление на границе электронных полупроводников с металлом имеет общие черты с условиями на границе ионных диэлектриков с металлом. Там мы видели, что вероятность выхода ионов или передачи ими своего заряда электроду выражается формулой:

$$\frac{n}{N} = Ae^{kE}.$$

Аналогичный закон установлен и для перехода электронов через запорный слой в полупроводник. Выход электронов встречает здесь, кроме того, большие затруднения, чем вход их в полупроводник. Однако мы еще очень мало знаем об условиях передачи заряда на границе двух разнородных тел. Это составляет одну из наиболее интересных проблем современной электрохимии.

4. Органические вещества

Электропроводность органических кристаллов замкнутого типа, например чистых кристаллов нафталина чрезвычайно мала, — менее $3 \cdot 10^{-18} \frac{1}{\Omega}$. Точно так же стекловидные соединения ниже температуры остекления T_g и сильно заполимеризованные твердые органические вещества обладают чрезвычайно малой электропроводностью; для стирола при комнатной температуре $\sigma < 10^{-20} \frac{1}{\Omega}$. Сопротивление его становится измеримым, начиная с 50° С, и здесь обладает весьма высоким температурным коэфициентом $B = 27\,000$.

Весьма интересную зависимость нашли П. П. Кобеко и Н. Ю. Нелидов для области температур выше T_g, где вещество является пластическим с коэфициентом вязкости от 10^{13} при T_g до 10^6. Электропроводность выражается формулой (3) с коэфициентами B, лежащими между 6000 и 40 000. При температуре T_g все исследованные вещества (спирт, лимонная кислота, бруцин, сахар, канифоль, фенолфталеин, глицерин, сегнетовая соль) обладают одинаковой проводимостью $\sigma_{T_g} = 3 \cdot 10^{-15} \frac{1}{\Omega}$. Коэфициент B тем больше, чем выше T_g. Таким образом электропроводность может быть выражена для всех этих веществ формулой:

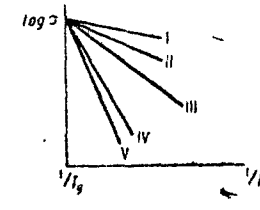


Рис. 13.

$$\sigma = 3 \cdot 10^{-15} e^{\frac{a}{T_g} - \frac{a}{T}}.$$

Рис. 13 дает зависимость $\log \sigma$ от $\frac{1}{T}$ для различных веществ в состоянии пластичности, причем везде за начало координат принята температура T_g данного вещества.

	T_g	$\log A$	B	$\frac{B}{T_g}$
Спирт	94	—15,2	7 000	75
Лимонная кислота	180	—19,9	12 500	70
Глицерин	183	—15,2	15 000	80
Сегнетовая соль .	210	—14,7	14 000	67
Винная кислота .	224	—14,5	11 500	51
Канифоль	278	—	18 500	67
Сахар 10% воды .	294	—14,5	26 500	90
Бруцин	351	—15,2	33 000	98
Фенолфталеин . .	353	—15,0	33 500	94

С некоторым приближением B пропорционально T_g, и поэтому формула может быть переписана в виде, соответствующем закону соответственных состояний. Приняв $\frac{T}{T_g} \approx 85$, получим:

$$\sigma \approx 3 \cdot 10^{21} e^{-85 \frac{T_g}{T}}. \qquad (13)$$

Формула эта не может претендовать на большую точность, та как самая температура T_g представляет собой интервал в не сколько градусов и не имеет точного определения. Кроме того известны вещества, где резкие изменения тепловых свойств и вязкости, характеризующие T_g, наступают не все при одних и тех же температурах, где затвердевание вещества не совпадает с моментом прекращения тепловых вращений. В этих случаях применимость формулы (13) должна быть рассмотрена отдельно

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Röntgen u. A. Ioffé, Sitz. d. Münch. Akad., 1907.
2. А. Ф. Иоффе, Электрические свойства кварца Изв. Политехн. инст. 1915; A. Ioffé, Ann. d. Phys., 1923. Congrès Solvay 1924.
3. Hubmann, Z. Physik, 1933.
4. B. Hochberg, Z. Physik, 1931.
5. B. Hochberg u. N. Ussataya, Z. f. Phys., 1927.
6. G. Iaffé, Ann. d. Phys., H. 2—3, 1923.
7. B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen, 1926.
8. Hughes and, Du Bridge, Photoelectric Phenomena, 1932.
9. Nix, Rev. of Mod. Phys., 1932.
10. Арсеньева и Бронштейн. Журн. техн. физ., 1932.
11. Жузе и Б. Кургатов, Журн. эксп. и теор. физ., 1932.
12. Арсеньева и Б. Кургатов, Журн. эксп. и теор. физ., 1933.
13. P. Tartakowsky, Z. f. Phys, 1932.
14. Anna Ioffé u. A. Ioffé, Z. f. Phys., 1933.
15. H. Teichmann, Proc. Roy. Soc., 1933.
16. A. Ioffé u. J. Frenkel, Phys. z. d. Sowjetunion, 1932.
17. Neumann, Götting. Nachr., 1932.
18. A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc., 1932.