

ИОННАЯ И СМЕШАННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ.

П. Кобеко и П. Курчатov. Ленинград.

Мы различаем два основных вида электропроводности. электролитическую, связанную с переносом материи, и электронную, без каких бы то ни было изменений в проводящей среде. В чистой форме электропроводность первого рода представляется водными растворами солей, кислот и оснований, второго рода — металлами. Электропроводность электролитов, как общее правило, увеличивается при возрастании температуры, электропроводность же металлов падает: Между этими двумя основными группами лежит ряд веществ с особенностями в электропроводности; сюда следует отнести некоторые сульфиды и окиси металлов с электронной проводимостью, которая увеличивается, против обычного, вместе с возрастанием температуры, ряд галоидных соединений серебра со смешанной ионной и электронной проводимостью, ряд ионно и молекулярно построенных изолирующих решеток.

Изучение механизма прохождения тока через все эти полупроводники и изоляторы имеет очень большое значение для атомной физики и физики строения кристаллов; кроме того, таким путем часто удается разобраться в структуре того или иного химического соединения. Изучение электрических свойств веществ, принадлежащих к этим группам, началось сравнительно недавно, но уже и теперь по очень многим вопросам получены настолько ясные ответы, что механизм движения иона и электрона внутри твердого тела стал почти таким же определенным, как движение иона в газе или электрона в вакууме. Можно ожидать, что

изучение электропроводности этих промежуточных групп позволит пролить свет на неясный еще до сих пор механизм прохождения тока через чистые металлы.

А priori можно утверждать, что проводимость всех вообще веществ может быть уложена в основные допущения ионной и электронной проводимости. В качестве первого вопроса необходимо, таким образом, выяснить, — проводит ли данное вещество ионно или электронно или оба процесса участвуют в переносе электричества. Основным критерием в данном случае служит полная или частичная выполнимость закона Фарадея по отношению к продуктам электролиза. Иногда употребляются и другие закономерности в качестве таких критериев; к ним нужно отнести наличие явления Холла в проводниках с электронной проводимостью и наличие поляризации в проводниках с электролитической проводимостью, однако оба эти последние критерия, как косвенные, не могут иметь того решающего значения, каким обладает первый из здесь перечисленных.

Диэлектрики с ионной проводимостью. Закон Фарадея.

Можно сказать, что область диэлектриков с ионной проводимостью была открыта Варбургом. Он показал в 1884 г., что при пропускании тока через нагретое до 300° стекло на катоде выделяется Na в полном количественном согласии с законом Фарадея. Стекло в этих опытах бралось в виде пробирки, внутрь которой наливалась ртуть, вся пробирка погружалась для исследования тоже в стакан с ртутью; на опытах Варбурга мы еще будем иметь случай остановиться в дальнейшем. В 1904 г. Габер и Толлучко (2) показали выполнимость закона Фарадея для $BaCl_2$, электролиз производился между никелевым анодом и графитовым катодом при $600^{\circ}C$.

Наиболее чисто существование ионной проводимости в твердом веществе было доказано на иодистом серебре Бруни и Скарта (3), Тубандтом и Лоренцом (4), сюда же следует отнести работы Тубандта и Лоренца

с AgCl и AgBr . Особенный интерес представляет случай с AgJ ; даже при комнатной температуре его электропроводность чрезвычайно велика ($\sigma_{250} = 2,6 \text{ } \Omega/\text{см}$), вполне сравнима с электропроводностью водных растворов серной кислоты ($\sigma_{18} = 0,7 \text{ } \Omega/\text{см}$), и тем не менее проводимость его электролитического характера. Заметим здесь, что на первый взгляд, простой вопрос о разделении ионной и электронной проводимости по выполнимости закона Фарадея, на самом деле представляет очень трудную экспериментальную задачу. Только после работ Тубандта и его школы удалось во многих случаях определить истинный характер проводимости, причем оказалось, что для громадного числа раньше исследованных веществ наука имела неверные сведения. Не говоря о реакциях на электродах, об образовании здесь непроводящих слоев, главное затруднение при исследованиях представляет рост дендритов внутри тела со стороны катода. Подобного рода дендриты наблюдаются и в жидких электролитах (классический пример свинцового дерева в растворе, свинцового сахара), но здесь дендриты — исключение, тогда как в твердых диэлектриках они являются правилом. Возрастание силы тока через образец при неизменном напряжении, отбросы гальванометра — эти факты хорошо известны каждому работающему в этой области. В прозрачных кристаллах можно непосредственно наблюдать этот рост дендритов; в каменной соли, например, при температуре в $600\text{—}700^\circ\text{C}$ при напряжении в $200\text{—}400 \text{ V}$ можно видеть, как со стороны катода распространяются фиолетовые нити, вместе с чем растет и сила тока; при охлаждении кристалла нить распадается на бесчисленное множество ультрамикроскопических частиц, которые придают всему образцу желтый или голубоватый оттенок. Такое прорастание дендритов искажает, конечно, сильно результаты исследования природы проводимости, давая часто как раз противоположный ответ; следует при этом заметить, что во многих веществах дендриты замыкают обкладки накоротко, уже через несколько секунд пропускания тока. Причины быстрого прорастания дендритов в одних веществах и медленного в других до сих пор еще остаются совершенно не-

ясными. Нужно думать, что все это явление зависит от структуры изолятора; известно, что оно идет различно, в монокристалле, сплаве и спрессованном порошке одного и того же вещества. Бороться с прорастанием дендритов очень трудно, особенно тогда, когда в веществах непрозрачных нельзя непосредственно их заметить. Увеличение длины исследуемого образца, работа с небольшими напряжениями, неудобна с экспериментальной точки зрения и к тому же не всегда помогает.

Тубандт и Эггерт (5) в 1920 г. дали чрезвычайно остроумный способ в целом ряде случаев обойти это затруднение. Можно сказать, что эта работа открыла целую область; только после этого исследования сделалось возможным серьезно говорить о веществах со смешанной электропроводностью.

Работая совместно с Лоренцом над электролизом галлоидных соединений серебра, Тубандт нашел, что в α AgJ мосты образуются очень нескоро, уже после того, как на электроде откладывается очень толстый слой серебра. Эта особенность α AgJ сохраняется во всей области его существования (от $144,6^\circ$ — темп. перехода β AgJ в α AgJ до 552° — температуры плавления α AgJ). Такое замечательное свойство α AgJ позволяет воспользоваться им как средством „защиты“ от прорастания мостиков, при исследовании ряда веществ. Общая методика этих всех опытов такая: цилиндры 1 см в диаметре и такой же высоты из очень чистой соли прессуются и полируются с концов; затем они складываются один с другим полированными поверхностями и зажимаются между металлическими электродами, причем кроме цилиндров исследуемой соли вставляются в цепь „защитные“ цилиндры из α AgJ; при исследовании, например, PbJ_2 цепь веществ была следующая: серебряный анод — PbJ_2 — α AgJ — и платиновый катод; понятно, что никаких мостиков при этом образоваться не может.

Таким путем Тубандтом было исследовано очень большое число разных солей: оказалось, что электролитическая проводимость наблюдается в гексагональной модификации AgJ — β AgJ, $AgNO_3$, PbF_2 , $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbJ_2 , $NaNO_3$, $CaCO_3$,

KCl (6) и других. Закон Фарадея во всех этих опытах выполнялся с точностью до 1%.

В самое последнее время Зелени (7), Лукирский, Щукарев и Трапезникова (8) показали электролитический характер проводимости каменной соли. Заканчивая изложение опытов по изучению природы ионной проводимости, нельзя не упомянуть о чрезвычайно любопытных работах Петерса (9) по электролизу гидрида лития; закон Фарадея и здесь выполняется вполне строго, причем самое замечательное в этом исследовании то, что водород выделяется на аноде.

Все описанные опыты, простые по схеме, требуют препаратов большой чистоты, малейшие примеси чрезвычайно сильно искажают все результаты.

Подвижность ионов.

Перейдем теперь к характеристике свойств ионной проводимости и прежде всего остановимся на числах переноса, определяющих, как известно, долю общего тока, которая приходится на тот или иной ион. В металлах с чисто электронной проводимостью число переноса для электрона равно 1, для иона — 0, в жидких электролитах значения этих чисел колеблются от 0,2 до 0,8.

При исследовании чисел переноса в твердых диэлектриках пользуются, обычно, методом Гитторфа, основанным на определении отношения подвижности ионов в водных растворах. Уже Варбург и Тегетмейер показали, что при электролизе стекла странствуют лишь ионы Na. Такой же результат был получен Тубандтом для AgJ, AgCl, α Ag₂S и α Cu₂S, везде оказалось, что число переноса для катиона равно 1.00. О чисто катионном переносе электричества заключает Иоффе для кристаллов кальцита и для селитры, и Зелени, Лукирский, Щукарев и Трапезникова нашли то же самое для кристаллов каменной соли. Но в некоторых солях перенос электричества обусловлен только анионами, при электролизе PbCl₂ Тубандт (10) нашел, что числа переноса для аниона и катиона соответственно 1 и 0.

Отношение подвижности ионов внутри электролитически проводящего вещества может быть определено из процессов диффузии одной соли в другую. Очевидно, скорость диффузии связана непосредственно с подвижностью. Диффундирует только ион, который движется внутри тела при электролизе. Так, если сжать вместе два цилиндра — один из AgJ , другой из CuJ , и нагреть их до 250° , то они обмениваются в результате диффузии через поверхность соприкосновения только катионами и в эквивалентных количествах. Благодаря этому, цилиндр AgJ становится легче, а цилиндр CuJ тяжелее. Так как поверхность соприкосновения остается совершенно неизменной и цилиндры легко отделяются друг от друга, то прямым взвешиванием можно определить количество продиффундировавшего Ag и Cu . Аналогичный результат получается с Ag_2S и Cu_2S . Подобные же опыты были произведены для несмешивающихся друг с другом солей Cu_2S и CuJ , CuJ и Ag_2S . Оказывается, что и в этом случае идет также диффузия катионов, тогда как анионы остаются неподвижными. В этом случае скорость диффузии меньше вычисленной из диффузионного коэффициента обеих солей, что Тубандт объясняет затруднительностью перехода ионов из решетки одного типа в другую.

Изучение испарения солей позволило Шмидту подметить ряд любопытных соотношений. При нагревании солей с их поверхности слетают ионы, причем число сорванных ионов является показательной функцией температуры. Определяя отношение $\frac{e}{\sqrt{m}}$ для этих сорванных ионов, Шмидт нашел, что в большинстве случаев летят те же ионы, которые двигаются при электролизе соли; некоторые отступления, например в случае CuJ_2 , которые замечаются относительно этого общего правила, обусловлены разными вторичными явлениями. Причина всех этих любопытных данных для чисел переноса в настоящее время еще не вполне выяснена, несомненно, однако, что эти числа определяются структурой ионов и прежде всего их атомными радиусами.

Любопытный пример влияния величины атомного радиуса на подвижность соответствующего иона представляет

электролиз кварца с амальгамой лития и натрия в качестве анода. Если вести электролиз пластины так, что ток проходит в направлении главной оси кристалла, то в решетке могут передвигаться как ионы лития, так и натрия, если же ток проходит в перпендикулярном направлении, то ионы Na уже не проходят и только для ионов Li остается еще возможность прохождения. В направлении главной оси в кварце расстояния между атомами больше, чем в направлении перпендикулярном. Этим же, конечно, объясняется разная электропроводность кварца в этих направлениях.

Весьма интересный вопрос об абсолютной величине подвижности ионов в гетерополярных решетках еще не решен в настоящее время сколько-нибудь подробно. Некоторые данные по этому вопросу можно найти в работе А. Ф. Иоффе (12) по электролизу каменной соли с разными электродами. При прохождении ионов Li сквозь NaCl обнаружить Li в самом кристалле не удастся, хотя количество в 0,01 м в 1 см³ уже могло быть замечено. Подсчет пока дает, что за время, пока ток изменялся и, следовательно, ионы еще не дошли до противоположного электрода, в кристалл успело войти количество вещества меньше 0,001 мг. В дальнейшем только это количество и находится при стационарном токе в кристалле, все остальные ионы проходят в электрод и могут быть там обнаружены. Подвижность ионов Li в NaCl при температуре в 700° оказывается по этим опытам равной $3 \cdot 10^{-4}$ см. Абсолютная подвижность иона может быть еще подсчитана из величины скачка электропроводности при переходе тела из твердого состояния в жидкое. Иоффе (13) предположил для этих подсчетов (некоторые исследователи не разделяют этой точки зрения), что при температуре плавления степень диссоциации приближается к 1, и, таким образом, скачок электропроводности нужно исключительно отнести к разным подвижностям ионов в том и другом состоянии. Если вычислить, исходя из подобных представлений, подвижность иона для твердости при температуре плавления, то она получается того же порядка, что подвижность, определенная из скорости перемещения чужих ионов в решетке.

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ОТ ТЕМ- ПЕРАТУРЫ.

Электролитическая проводимость определяется, с одной стороны, числом, с другой — подвижностью носителей электричества. В чисто гетерополярно построенных диэлектриках только весьма незначительная часть общего числа ионов может принимать участие в электропроводности, могут перемещаться только ионы, тепловая энергия движения которых больше энергии закрепления иона в решетке. Повышение температуры, увеличивая тепловую энергию движения, меняет, таким образом, число ионов, могущих принимать участие в электропроводности, вместе с тем оно меняет и подвижность иона. Экспериментально разделить влияние температуры на число и подвижность ионов в общем случае не представляется возможным. Эту задачу удалось разрешить Иоффе только для кристаллов кварца. Здесь такое разделение оказалось возможным благодаря существованию так называемого явления „электрической закалки“ кварца. Проводимость его остается повышенной после нагревания и последующего охлаждения. Следует думать, что вырванные тепловой энергией ионы, при охлаждении не возвращаются на свои места, число носителей электричества остается соответствующим, таким образом, максимальной температуре нагревания, подвижность же их, разумеется, отвечает температуре исследования. Из сравнения электропроводности при температурах t_1 и t_2 , затем, при резком охлаждении кристалла от t_2 к t_1 , и определения новой электропроводности при t_1 Иоффе нашел, что при нагревании от 0° до 100° число подвижных ионов увеличивается в 100 раз, а их подвижность увеличивается в 200 раз. Ни CaCO_3 , ни NaCl , вещества с более простой решеткой, не дали такого эффекта закалки, в них электропроводность всегда однозначно определяется температурой. Изменение электропроводности с температурой, для всех исследованных гетерополярных решеток, выражается двумя разными формулами, давно уже известными науке. Одна из них:

$$\sigma = c_1 e^{c_2 t} \text{ или } \log \sigma = a + bt, \quad (1)$$

вторая:

$$\sigma = C_1 e^{-\frac{C_2}{T}} \quad \text{или} \quad \log \sigma = \frac{A}{T} + B \quad (2)$$

здесь a, b, c_1, c_2 , тоже как и A_1, B_1, C_1 , и C_2 , — эмпирические константы, T — температура, σ — проводимость. Формула (1) не имеет никакого физического значения и почти во всем температурном интервале дает те же значения, что и формула (2). Формула (2) базируется на термодинамическом определении числа свободных ионов. Она гораздо лучше оправдывается на опыте, чем формула (1), особенно в области низких температур. Интересно отметить, что если результаты опытов наносить в координатах, в которых по оси ординат отложены логарифмы проводимости, а по оси абсцисс — величины, обратные температурам, то наклон прямых, которые представляют измерения, оказывается приблизительно одинаковыми для всех исследованных веществ, коэффициент A примерно тот же для всех гетерополярных диэлектриков.

Кроме температуры, целый ряд других воздействий делает решетку проводящей. Такие воздействия, как свет и корпускулярные излучения, мы рассматривать не будем, остановимся лишь на влиянии примесей на электропроводность. Различные куски одного и того же естественного минерала проводят различно, что может быть понято, только при предположении влияния примесей на проводимость. К этой же группе явлений нужно отнести работы Тубандта со смешанными кристаллами; возмущающее действие, на решетку оказывает близость также к поверхности части рассматриваемой решетки кристалла. Как показал Гевеши (15), кристаллиты (спрессованные порошки или затвердевшие сплавы) проводят лучше, нежели монокристаллы. Гевеши объясняет этот результат наличием большого числа поверхностей внутри образца; это вызывает большое число движущихся в электрическом поле ионов. Нарушения решетки чуждыми атомами по Гевеши являются причиной того, что правило аддитивности не выполняется по отношению к смешанным кристаллам. Если, однако, принять во внимание понижение температуры плавления сплава и отнести

значения электропроводности к соответствующим температурам, то мы можем убедиться в достаточно хорошей выполнимости правила аддитивности, что и было показано Гевеши.

П о л я р и з а ц и я.

При постоянной разности потенциалов, ток, идущий через кристалл, непрерывно убывает, и при заземлении электродов накоротко появляется обратный ток, который переносит почти такое же количество электричества, какое прошло в прямом тока. Этими явлениями особенно много занимался Иоффе (16) в сотрудничестве сначала с Рентгеном, затем с Кирпичевой и в последнее время с рядом лиц в Ленинградской физико-технической лаборатории. Явление спадания прямого тока и возникновение обратного уже давно получили название явлений поляризации. Для выяснения природы поляризации в кристаллах прежде всего было важно установить распределение потенциала в поляризованном кристалле. Выяснилось, что нужно различать два существенно различных типа поляризации, в одних кристаллах (например, в кварце) искажения поля при поляризации распространяется на большие расстояния от электродов, в других (кальците) оно сосредоточено на расстоянии порядка 10^{-4} см от электрода. Рассмотрим два эти класса отдельно:

I тип (кварц). Измерение распределения потенциала производилось Иоффе так называемым методом зондов. Пластина диэлектрика охватывалась проволочными кольцами, присоединенными к электрометрам, эти кольца и электрометры при наложении напряжения на кристалл, очевидно, будут заряжаться до потенциала охватываемого ими сечения. На рис. 1 показано распределение поля в первый момент (линия abc) и спустя 10 минут (линия $a'b'e'$) для кварца при температуре в 200°C . Иоффе предположил, что причина поляризации здесь та же, что и в газах, и по аналогии с газовыми явлениями заключил о движении в кварце ионов обоих знаков. Указанное выше распределение потенциала было найдено в весьма большом ряде веществ: в кристаллах каменной соли, алюминиевых квасцов, медного

купороса, селитры, плавикового шпата, стеклах, слюде, эбоните, в разных смолах и т. д. Во всех этих случаях удалось показать, что явление спада тока при наложении напряжения вызывается образованием обратной электродвижущей силы поляризации, связанной с нарастанием объемного заряда у электродов. Если из приложенной на материал разности потенциалов V вычесть электродвижущую силу поляризации P , то ток J всегда удовлетворяет условию:

$$\frac{V - P}{J} = R = \text{const.}$$

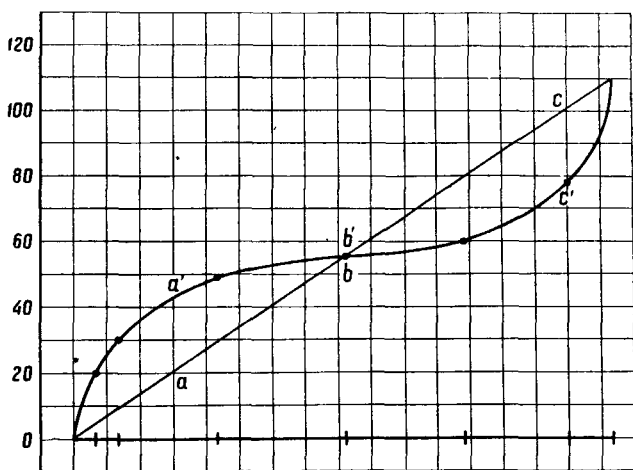


Рис. 1.

Зависимость тока от разности потенциалов в пределах от 1 В/см до $1 \cdot 10^{-6}$ В/см при разных толщинах пластинок в пределах ошибок наблюдения (0,5%) соответствует закону Ома. Эти опыты Иоффе позволили объяснить ряд так называемых „диэлектрических аномалий“. Мы не будем здесь останавливаться на всех этих работах, приведем здесь один из наиболее интересных случаев применения теории высоковольтной поляризации к таким явлениям диэлектрических аномалий. Известно, что при работе любого диэлектрика в переменном поле он нагревается больше, чем при таком же напряжении в постоянном поле. Количество вы-

деляющегося тепла диэлектрика не отвечает закону Джоуля, для некоторых материалов оно превышает это количество иногда в сотни и тысячи раз и получило даже особое название тепла Сименса. Работами Синельникова и Вальтера (17) в лаборатории Иоффе было показано, что на самом деле это тепло Сименса и есть тепло Джоуля: явление очень хорошо объясняется, если принять во внимание, что измерения сопротивления диэлектрика иссле-

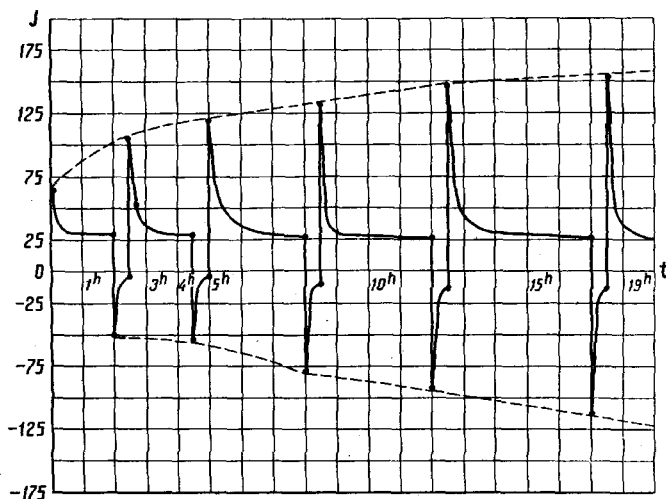


Рис. 2.

дователями диэлектрических потерь производилось в таких условиях, когда электродвижущая сила поляризации нарастала уже до значения весьма близкого к приложенной разности потенциалов. Приняв во внимание искажение поля в диэлектрике при прохождении тока, легко вычислить тепло Сименса, зная R в формуле (1) и вид функции $P=f(t)$; расчет и опыты, произведенные названными выше исследователями, показали, что тепло, выделяющееся в диэлектрике в переменном поле с точностью до 0,5%, отвечает закону Джоуля.

Прохождение тока через кварц сопровождается рядом любопытных особенностей, которые не встречаются больше

ни в одном из до сих пор исследованных диэлектриков. Мы уже видели, что в кварце существует явление „закалки“, в нем же наблюдается постепенное нарастание тока при последовательных переключениях, что представлено на рис. 2. Приведем здесь объяснение этого явления, данное Иоффе: „Без поля мы предполагали тепловую диссоциацию и воссоединение, которые компенсируют друг друга. Ток скопляет ионы одного знака вблизи электродов, эти ионы не имеют возможности воссоединиться и консервируются как добавочные ионы. Если, изменив направление тока, предоставить этим ионам двигаться обратно через весь кристалл, то в токе будет принимать участие большое число ионов и электропроводность возрастет. Когда эти избыточные ионы распределятся по всему сечению, то первое время, пока они не успели еще воссоединиться, электропроводность должна быть повышена“.

II класс (кальцит). Другое распределение потенциала при прохождении тока дают кристаллы кальцита. Здесь весь приложенный потенциал падает на тонкий слой у катода, при сошлифовании этого слоя (достаточно сошлифовать 1,5—2 м) — поляризация полностью исчезает. Как и в предыдущем случае, закон Ома остается здесь верным до градиентов поля в $1 \cdot 10^6$ В/см и сила тока для любого момента времени может быть представлена формулой:

$$J = \frac{V - P}{R}.$$

Когда со стороны катода входят в кристалл отрицательные ионы (например NO_3), то поляризация не образуется. Ни временное нагревание кальцита, ни прохождение тока не оставляют никаких следов на его электропроводности.

Здесь же мы считаем нужным оттенить чрезвычайно большую электрическую прочность тонких слоев кальцита у катода. Как показали измерения распределения потенциала зондами, слой в 10^{-4} см может выдерживать градиент до $2 \cdot 10^8$ В/см, — напряжение, которое в 500 раз превосходит обычную прочность твердых диэлектриков. К такой

„аномально“ большой прочности мы еще вернемся в дальнейшем. Изложенные наблюдения заставляют Иоффе думать, что в кальците движутся лишь отрицательные ионы CO_3 и даже ионы O с весьма малой подвижностью. Степень диссоциации в кальците велика, что, может быть, стоит в связи с тем, что CuCO_3 легко диссоциирует химически на CuO и CO_2 .

ФОРМОВКА.

Для определения характера движения иона в твердом диэлектрике очень плодотворным оказалось изучение электропроводности веществ, у которых на электродах образуются тонкие, плохо проводящие, слои продуктов электролиза. Впервые наличие таких плохо проводящих слоев было показано Варбургом и Тегетмейером, изучавшими прохождение тока через нагретое до 300°C стекло. В стекле главная часть тока вызывается перемещением ионов Na у анода; таким образом образуется слой LiO_2 , проводимость которого меньше проводимости стекла приблизительно в 10^4 раз. Постановка опыта Варбурга уже была описана выше. При включении напряжения сила тока через стекло сравнительно медленно падает; если вести опыт при температуре в 300° , то через полчаса она равна лишь $1/100$ своего первоначального значения. В противоположность явлениям поляризации, это падение тока является необратимым: при соединении накоротко электродов, количество электричества, протекающее в цепи, меньше зарядных в 10^5 раз. При повторном наложении напряжения после разрядки образца, сила тока в нем возвращается к первоначальному значению, но падает до малой величины, за время в 10^5 раз меньшее, чем при первом пропускании тока; зарядное количество электричества при этом становится равным первому разрядному, при дальнейших переключениях явление становится уже обратимым. Все эти закономерности, конечно, самоочевидны: при первом наложении напряжения протекающий через образец ток образует тонкий слой LiO_2 у анода и вместе с этим меняет распределение потенциала внутри диэлектрика, причем на последний процесс приходится лишь ничтожная доля

общего протекшего через диэлектрик количества электричества. При повторных наложениях напряжения дальнейшее нарастание слоя идет очень медленно, и главные количества протекающего через диэлектрик электричества идут уже на перераспределения потенциала, так что процесс становится обратимым. Варбургом была определена толщина слоев LiO_2 , она оказалась величиной порядка 10^{-4} см.

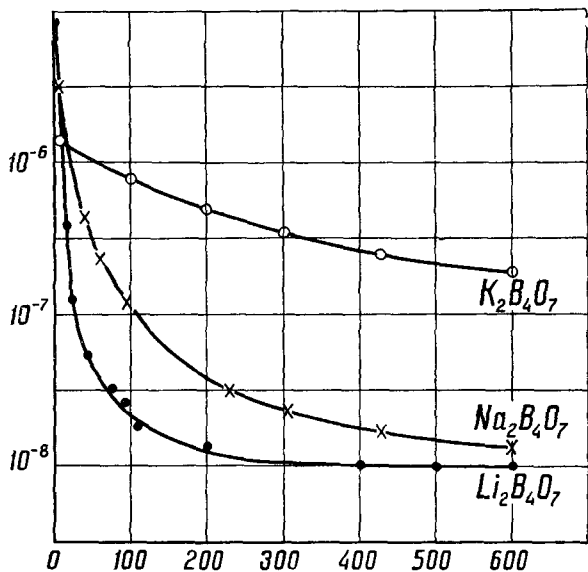


Рис. 3.

С 1884 года, когда была произведена работа Варбурга, явление формовки,— так мы будем называть эти процессы образования плохо-проводящих слоев в диэлектриках,— подробно не рассматривалось. В 1925—1926 гг. в лаборатории Иоффе, П. Кобеко, И. Курчатовым и К. Синельниковым опыты Варбурга были пересмотрены и явление „формовки“ изучено дальше.

Прежде всего было показано, что „формовка“ является достаточно общим явлением для целого класса диэлектриков. Явления совершенно аналогичные тем, которые наблюдал Варбург, были обнаружены в $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$, некоторых сортах слюды, AgJ , Ag_2S и других сер-

нистых соединениях. Как и в опытах Варбурга, можно было избежать формовки в перечисленных диэлектриках (за исключением слюды, здесь не производилось опытов), взяв в качестве анода амальгаму соответствующего катиона. На рис. 3 представлено спадание тока со временем для случаев $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$; на оси ординат отложена сила тока, на оси — абсцисс время, на кривых намечены соответствующие диэлектрики. Все опыты производились при одной и той же температуре, с пластинами одной и той же толщины, при одинаковой площади электродов. Как видно из кривых, электропроводность этих солей следует в порядке величины подвижности ионов Li, Na и K, формовочные же количества электричества и величины остаточного тока дают обратный ход по отношению к подвижностям соответствующих ионов.

Кобеко и Курчатов (18), исходя из явлений формовки, дали теорию детектирующего действия AgJ и AgS . Если включить столбики из спрессованных порошков этих двух веществ в цепь постоянного тока, употребив в качестве электродов платиновое острие и пластину, то легко обнаружить униполярность в контуре тока. Это явление было открыто Фреем (19) в 1926 г. и объяснено разной подвижностью ионов Ag и S; теория Фрея оказалась, однако, как показали опыты Кобеко и Курчатова, неверной. Причина униполярности лежит в том, что благодаря разной плотности тока у острия и пластины скорости нарастания непроводящего слоя J и S у разных электродов очень различны. Если острие будет служить анодом, то ток через систему очень быстро будет падать; при аноде же на пластине, ток будет также уменьшаться, но значительно медленнее, в результате система будет детектировать. При таком механизме детектирования система будет выпрямлять лишь некоторое время до тех пор, пока слой непроводника у пластины не достигнет значительной толщины. Опыт показал, что это наблюдается на самом деле, при включении образца в цепь переменного тока, коэффициент униполярности очень быстро падает до нуля, причем сопротивление в цепи возрастает в несколько тысяч раз. Вероятно этот

механизм детектирования распространяется на ряд других детекторов, прежде всего на все иодистые соединения, некоторые сернистые (часть сернистых соединений проводит электронно), конечно, подобные явления наблюдаются во всех веществах, перечисленных выше.

Наиболее важным, однако, для понимания механизма ионной проводимости оказалось изучение электрических свойств тонких слоев вещества, откладывающегося у электродов. Изучение этих свойств было проведено в лаборатории Иоффе Курчатовым и Синельниковым, главным образом с тонкими слоями SiO_2 в стекле. Толщина слоев определялась грубо сошлифованием слоя диэлектрика со стороны анода, после пропускания через стекло тока, и более точно по измерению разрядных количеств электричества. Специальными опытами было показано, что весь приложенный к образцу потенциал падает на тонкий слой у анода; тогда толщина этого слоя легко может быть определена из равенства:

$$d = \frac{\epsilon V}{4\pi Q},$$

где ϵ — диэлектрическая постоянная тонкого слоя диэлектрика, V — приложенный потенциал и Q — разрядное количество электричества. Измерение потенциала зондами показало, что при разности потенциалов в 2000 вольт на слое SiO_2 толщиной в 10^{-4} см токи через него остаются еще очень малыми и несколько выше этого напряжения начинают сильно возрастать. В этом слое SiO_2 таким образом достигаются поля в $2 \cdot 10^7$ В/см, вместе с тем, максимальное поле, которое можно осуществить в кварце, в обычных условиях может достигать всего лишь $1 \cdot 10^6$ В/см.

Такая аномальная прочность наблюдается не только в тонких слоях SiO_2 , но и в B_2O_3 и других продуктах отложения на электродах в рассматриваемом классе диэлектриков. Измерения распределения потенциала в отформованных стеклах показали, что эта прочность присуща только очень тонким слоям диэлектриков. Если в том же стекле провести процесс формовки дальше, дав возможность слою вырасти

в несколько микрон, то предельный градиент начинает падать и для слоев в $10\text{ }\mu$ приближается к обычным, достигая всего лишь $2-3\cdot 10^6\text{ В/см}$. Измерения этого предельного градиента при разных температурах стекла показали, что с повышением температуры он несколько падает, оставаясь, однако, в области температур от 0° до 200°C все же большим обычного пробойного градиента для толстых слоев того же материала.

Аномальная прочность тонких слоев послужила толчком к развитию представления об ударной ионизации в твердых диэлектриках. Наличие ударной ионизации легко позволяет понять результат этих опытов, если принять во внимание, что в тонких слоях процесс ионизации не может сильно развиваться. Прежде чем изложить опыты, которые позволили обосновать эту точку зрения, необходимо остановиться на условиях, определяющих пробойный градиент твердого диэлектрика. При наложении напряжения на кристалл в нем выделяется тепло, это тепло отдается электродам и уходит через боковые поверхности образца; по мере повышения напряжения количество выделяющегося тепла будет увеличиваться и, наконец, при некотором V_k диэлектрик начинает прогреваться, так как отвод тепла меньше прихода. Как только это случится, процесс нагревания доведет лавинно материал до плавления, ввиду отрицательного температурного коэффициента сопротивления ионных проводников. Исходя из таких соображений, Вагнер (20), за ним Роговский и Карман (21) теоретически разработали эту так называемую „тепловую теорию“ пробоя. Они пришли к следующей зависимости логарифма критического напряжения от температуры:

$$\log E_{kr} = \frac{A}{T} + B,$$

где A и B — коэффициенты, зависящие от теплопроводности и других констант материала, и T — абсолютная температура. Уменьшение толщины вызывает упрочнение диэлектрика, так как в тонких слоях улучшается теплоотвод к электро-

дам. Однако упрочнение, даваемое этой теорией, очень незначительно и не может объяснить больших пробойных градиентов тонких слоев, более того, тепловая теория оказывается справедливой по отношению к зависимости $E_{пр}$ от T только в области температур достаточно близких к температуре плавления диэлектрика. Наиболее полно проверка тепловой теории была экспериментально выполнена Н. Н. Семеновым, А. Ф. Вальтером и Л. Д. Инге (22) для стекла, каменной соли, фарфора и некоторых других материалов. Опыт показал, что для стекла, например, в интервале температур от 50° до 600° эксперимент полностью подтверждает теорию, давая не только верный ход кривых, но и абсолютные величины пробойных напряжений, при температурах же от 150° до 220°C пробойный градиент перестает возрастать, оставаясь почти постоянным.

Пони́зация в твердых гетерополярных диэлектриках.

Эти отступления от тепловой теории заставили предположить Иоффе, Курчатова и Синельникова (23), что пробой в области комнатных температур имеет ионизационный характер. При ионизационном механизме пробоя толщина диэлектрика весьма заметным образом сказывается на его пробойном напряжении, как это известно на случае газов. Рассмотрим, следуя указанным выше авторам, движение иона в кристалле. Электрическое поле ускоряет ион до тех пор, пока он не достигает такой скорости, что средняя сила трения становится равной силе электрического поля Ee .

Рис. 4 поясняет картину постепенного нарастания скорости иона. Как показывает закон Ома, конечная скорость V_0 пропорциональна полю E ,

$$J = neV_0 = neuE,$$

здесь n — плотность ионов, J — ток на 1 см^2 и u — подвижность иона. Конечное значение скорости V_0 достигается на некотором расстоянии λ_0 , которое можно определить как

расстояние разгона иона. Некоторые измерения показали авторам, что это λ_0 очень мало, порядка 10^{-5} , 10^{-6} см.

Пусть теперь в поле E скорость V_0 принимает такое значение, что имеет место соотношение:

$$\frac{1}{2} m V_k^2 = eP, \quad (1)$$

где P — потенциал ионизации решетки; в этом случае через расстояния в λ_0 каждый движущийся в диэлектрике ион будет освобождать из решетки новые ионы. Пусть толщина

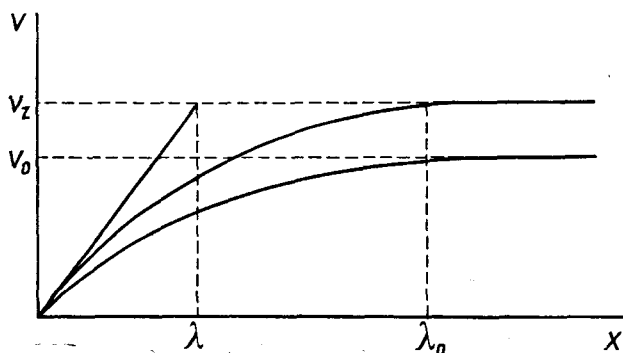


Рис. 4.

диэлектрика D ; тогда число вновь появившихся ионов, вызванных движением одного, первоначально освобожденного тепловым движением, выразится формулой:

$$n = 2^{\frac{D}{\lambda_0}}.$$

При равномерном объемном распределении первоначальных ионов с плотностью в n_0 , средняя плотность ионов в диэлектрике при ударной ионизации будет:

$$n = \frac{n_0}{\log 2} \frac{\lambda_0}{D} \left(2^{\frac{D}{\lambda_0}} - 1 \right). \quad (2)$$

Если $\frac{D}{\lambda_0}$ есть большое число, то ток возрастает настолько сильно, что пробой неизбежен. Достаточное условие пробоя

выразится формулой (1) и, таким образом, поле E_{np} дается соотношением:

$$E_{np} = \frac{V_k}{u} = \frac{1}{u} \sqrt{\frac{2eP}{m}}. \quad (3)$$

Это поле не зависит от T , что и наблюдается на опыте. Иначе будет обстоять дело, если толщина диэлектрика не очень велика по сравнению с λ_0 . Если, например, отношение $\frac{D}{\lambda_0}$ равно 10, то ток при наличии ударной ионизации вырастет в 2^{10} раз по сравнению с обычным, то есть будет больше в 1 000 раз.

Обычно, даже перед самым пробоем, токи через образец имеют порядок величины 10^{-11} А и увеличение их до 10^{-8} не опасно для диэлектрика. В качестве условия пробоя тонких слоев Иоффе выдвигают условие

$$n_0 \lambda \frac{D}{V} = \text{const.}, \quad (4)$$

т. е. требует постоянства силы пробивающего тока. В качестве первого приближения (4) можно заменить

$$\frac{\log n_0}{\log 2} + \frac{D}{\lambda} = \text{const.} \quad (5)$$

Величина λ в этой формуле не тождественна с расстоянием разгона λ_0 . Здесь λ — расстояние, при котором при любом поле ион достигает скорости V_k ; λ_0 есть, таким образом, максимальное из всех λ .

В качестве первого приближения можно пренебречь потерей ионом энергии при ускорении, тогда энергия иона определится разностью потенциалов на концах пути, который он прошел. Условие (5) переходит в

$$\frac{\log n_0}{\log 2} + \frac{D}{X} = \frac{\log n_0}{\log 2} + \frac{V}{P} = \text{const.}, \quad (6)$$

так как

$$\lambda = \frac{P}{E} = \frac{PD}{V}.$$

Условие (6) при постоянной температуре выражается очень простым и чрезвычайно любопытным равенством:

$$V = \text{const.}; ED = \text{const.}, \quad (7)$$

которое дает ответ на вопрос о пробойном напряжении тонких слоев. Что же касается числа вызванных ионизацией ионов, то ион при этих простых допущениях выражается формулой:

$$n = \frac{n_0}{\log 2} \frac{P}{V} \left(2^{\frac{V}{P}} - 1 \right). \quad (8)$$

Такова в общих чертах эта теория. Явления диэлектрического упрочнения, которые требуются здесь, были уже частью нами описаны при изложении процессов формовки, однако те опыты давали очень мало для теории ионизационных явлений; даже основная зависимость $ED = \text{const.}$ не могла быть там установлена, так как толщина отформованного слоя D все время возрастала. Основным материалом для этой теории служат экспериментальные данные указанных выше авторов по изучению электрических свойств тонких слоев стекла, слюды и ряда других диэлектриков. Не лишено некоторого интереса краткое описание методики опытов, если, забегая немного вперед, предупредить, что толщина исследуемых слоев в некоторых опытах была только $2 \cdot 10^{-6}$ см. Тонкие слои слюды получались последовательным раскалыванием толстых образцов пинцетом или лучше иглой; тонкие слои стекла выдувались из тонкостенных трубок небольшого диаметра. Для пробоя и измерения сил токов эти тонкие пластины располагались на парафиновом кубике, причем ртуть в трубочке служила одним из электродов; в качестве другого электрода служила капля ртути, которая осторожно наливалась капиллярной пипеткой. Результаты зависимости пробивного градиента от толщины представлены на рис. 5 и 6, где сопоставлены данные для пробоев при разных электродах, ртутных (○), водяных (×) и электродах из сажи (●). Как показывает рис. 5 в области толщин от $1,5 \cdot 10^{-4}$ см до $1 \cdot 10^{-5}$ см, пробойный потенциал не зависи

от толщины, что и требует формула (7). Кривая на рис. 5 — гипербола в соответствии с формулой $ED = \text{const.}$ Это особенно становится заметным, если данные рис. 5 перестроить

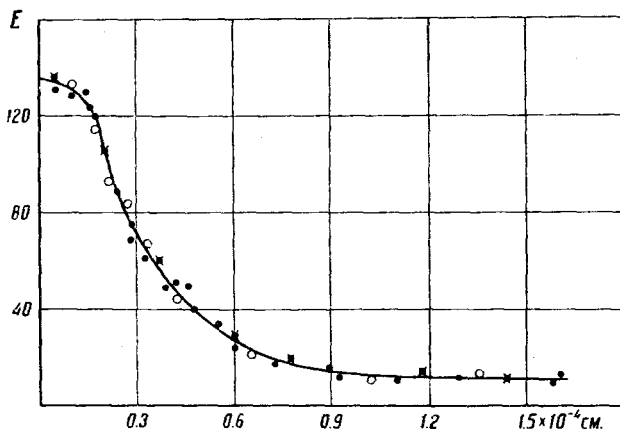


Рис. 5.

в логарифмических координатах. Формула $ED = \text{const.}$ дает тогда $\log E = -\log D + \text{const.}$, прямую с углом наклона и оси абсцисс в 135° ; как видно из рис. 6, такой ход вполне подтверждается опытом. В области толщин от $1 \cdot 10^{-5}$ см до $3 \cdot 10^{-6}$ см начинаются отступления от ионизационной теории, пробивной градиент перестает возрастать, достигая предельного значения в $1,5 \cdot 10^8$ вольт/см для стекла.

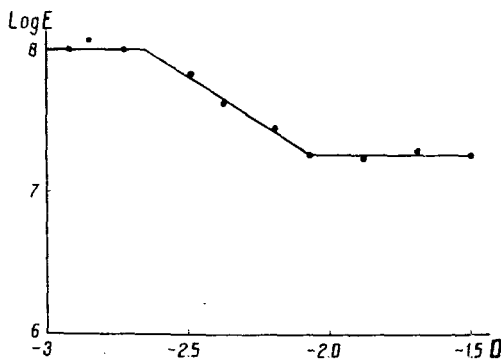


Рис. 6.

Этот результат был объяснен разрывом решетки силами электрического поля; поле в $1,5 \cdot 10^8$ вольт/см дает, таким образом, истинную электрическую прочность вещества. Борман в 1926 г. был

произведен подсчет предельного электрического поля для каменной соли; оказалось, что там это поле достигает величины в 70 миллионов вольт, измеренная на опыте прочность в 150 миллионов вольт дает, таким образом, интересное подтверждение теории ионных решеток. Опыты с разными электродами, о которых говорилось выше, были сделаны с целью исключить объяснение постоянства пробивного градиента в этой области толщин разрушением диэлектрика электронным током.

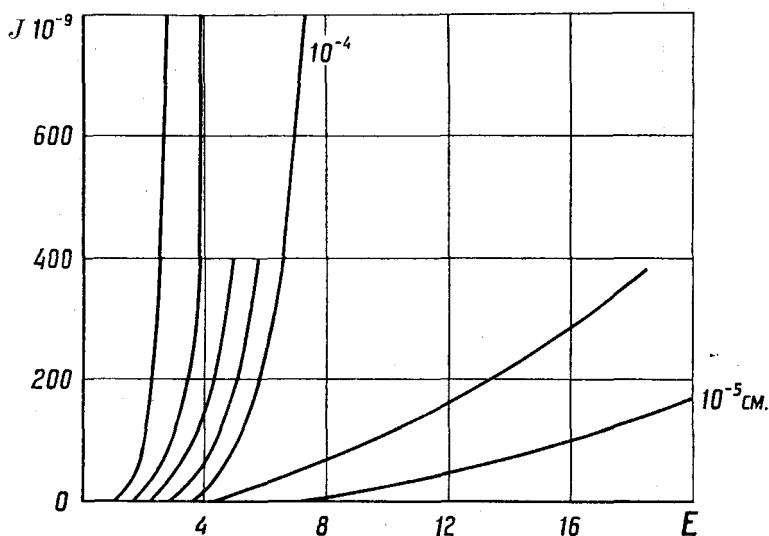


Рис. 7.

Поля порядка $1,5 \cdot 10^8 \frac{\text{ВОЛЬТ}}{\text{СМ}}$ могут вырывать электроны из электродов; таким образом может возникнуть большой ток, который приведет диэлектрик к катастрофе; так как поверхностные поля, которыми определяется начало вырывания электронов из электрода, весьма различны у ртути, воды и углерода и так как опыт дал один и тот же предельный градиент во всех случаях, приходится остановиться на гипотезе разрыва решетки силами электрического поля.

Для теоретического подсчета чрезвычайно важными являются данные зависимости силы тока в пластинах разной

толщины от градиента. На рис. 7 приведены результаты опытов над стеклом. По оси ординат здесь отложена сила тока, по оси абсцисс — градиент; кривые относятся к различным толщинам. Эти кривые хорошо согласуются с формулой (8), если только при одном и том же градиенте сравнивать силы тока в пластинах разной толщины. В зависимости же от градиента экспериментальные данные дают изменения величины P , она падает вместе с возрастанием градиента. Этот результат является следствием допущения движения ионов без потери энергии внутри диэлектрика. Авторами была развита более строгая теория всех ионизационных явлений, которая охватывала уже весь экспериментальный материал. Не приводя здесь самой теории, ограничимся изложением полученных результатов. Оказалось, что потенциал ионизации для стекла, величина P в формулах (6) и (8) достигает величины 10 вольт, длина λ — расстояние между отдельными ионизациями, варьирует от 10^{-5} см до 10^{-7} , в зависимости от градиента электрического поля.

Заканчивая главу об ударной ионизации, упомянем, что это свойство является очень общим для диэлектриков с ионной проводимостью, оно наблюдалось в смеси воска с парафином в канифоли и других смолах, удельное сопротивление которых выше 10^{14} $\Omega/\text{см}$.

АБСОЛЮТНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ.

Можно сказать, что теоретических подсчетов в этой области не существует до настоящего времени, если требовать от этих подсчетов вполне определенного ответа на вопрос об абсолютной величине электропроводности. Из всех попыток вычислять эту величину наиболее удачной следует считать совсем недавнюю работу Браунбека (24). Рассматривая теоретически движение иона в кристаллах каменной соли в связи с явлениями плавления, этот ученый пришел теоретически к тем же величинам электропроводности и температурного коэффициента, как и промеренные Иoffee на опыте. Эта попытка Браунбека является чрезвычайно

важной в том отношении, что все теории, приписывающие электропроводность диэлектрика к исключительно местным разрушениям решетки, теряют право существования. К таким теориям следует отнести теории Смекаля (25), Роговского (26). По Смекалю, внутри любого монокристалла существует чрезвычайно большое число очень маленьких трещинок, размерами в 10^{-6} , в 10^{-7} см. На внутренних поверхностях раскола таких трещинок энергия закрепления иона в решетке меньше, чем внутри кристалла, поэтому диссоциация идет здесь легко и весь ток через кристалл обусловлен движением таких ионов. Роговский держится тех же взглядов, расходясь со Смекалем только в отношении природы носителей электричества. Смекаль считает, что прохождение тока вызывается движением ионов, диссоциированных на поверхностях трещинок, а Роговский — движением ионов пара внутри трещинок. Обе теории возникли в результате попыток найти исход из очень больших значений электропроводности диэлектриков, с одной стороны (Смекаль), и с другой стороны, из малых значений электрической прочности при низких температурах (Роговский). Что касается второго соображения, то при некоторых условиях опыта, как мы знаем, в тонких слоях диэлектриков при низких температурах, можно экспериментально получить предельные теоретические градиенты; соображения же Смекаля оказываются лишними, можно думать, после работ Браунбека. Перейдем теперь к обзору экспериментальных данных относительно абсолютной величины электропроводности этого типа диэлектриков. Здесь мы наталкиваемся на неопределенности; для проводимости плохих проводников мы узнаем только порядок величины, относительно электропроводности полупроводников данные разных авторов сильно расходятся. Единственным безупречным материалом можно считать лишь измерения Иоффе и Кирпичевой над кристаллами, полученными методом последовательных перекристаллизаций. Эти измерения установили прежде всего постоянство величины электропроводности для кристаллов данного вещества и дали путь дальнейшего изучения абсолютной электропроводности диэлектрика. Этот небольшой теоретический и

экспериментальный материал по вопросу о величине электропроводности показывает, что эти стороны вопроса еще очень далеки от разрешения и, главным образом, в отношении его теоретической части: сложность вопроса закрывает пока возможность математического разрешения. Гораздо более подробно изучена область общих соотношений между электропроводностью и рядом других величин. Эти соотношения иногда позволяют понять ход электропроводности в ряду тех или иных химических соединений. Здесь наиболее интересными являются работы Гевеши и Блитца (27). За очень редкими исключениями (αAgJ) переход вещества из твердого состояния в жидкое сопровождается скачком электропроводности. Этот скачок вызван разницей в закреплении ионов в твердых и жидких состояниях. Различные вещества дают различную величину скачка, и можно думать, что этот скачок характеризует степень совершенства решетки, степень прочности связей иона внутри твердого тела.

В качестве грубой оценки несовершенства решетки в этом смысле Гевеши предложил считать коэффициент

$$\alpha = \frac{\sigma_{\text{тверд}}}{\sigma_{\text{жидк}}}. \text{ Никакой связи коэффициента } \alpha \text{ с коэффициентом}$$

расширения диэлектрика, постоянной решетки, величиной ионов обнаружить не удалось, но Гевеши подметил любопытный параллелизм α и величины E —энергии перехода из $\overset{+}{X}\overset{-}{Y}$ в $X\overset{-}{Y}$. В случае перехода $\overset{+}{K}\overset{-}{Cl}$ в $K\overset{-}{Cl}$ эта величина E равна 3 калориям; сродство к электрону у хлора—96 калорий, работа ионизации калия—99 калорий; для AgJ эта энергия получается совсем другого порядка: она равна здесь $(-59 + 328) = 269$ калориям. В таблице сопоставлены величины α и E . Этот параллелизм позволяет думать, что внутри решетки тепловое движение может вызывать переход ионной структуры соединения в молекулярную, причем эти „нейтральные“ центры служат центрами диссоциации решетки. Любопытно отметить, что в AgJ , где величина E достигает очень большой величины и где мы можем, таким образом, предполагать большую частоту переходов и силь-

ное разрушение решетки, механические испытания обнаруживают очень большую эластичность материала.

Гевеши далее отмечает различное поведение теплопроводности и электропроводности в твердых ионных проводниках. Первая обусловлена упругими волнами в решетке; эти упругие волны мало рассеиваются, лишь в случае „достаточно чистых“ решеток; теплопроводность диэлектрика тем хуже, чем дальше решетка от идеальной структуры. Для процессов же электропроводности наоборот разрушение

ТАБЛИЦА

Соль	$\alpha \cdot 10^4$	E в кал
CsCl	2	— 62
KCl	1,1	+ 3
NaCl	3,3	+ 22
TlCl	62,5	+ 44
TlB ₂	77	+ 73
TlJ	106	+ 81
AgCl	333	+ 282
AgB ₂	2 000	+ 261
AgJ	10 000	+ 259

решетки является благоприятным фактором; благодаря несовершенству диссоциация в нем повышается. Обратный ход теплопроводности и электропроводности с температурой иллюстрирует эту точку зрения. В RbF и CsF — очень „чистых решетках“ с небольшим E — мы имеем очень хорошие проводники тепла и плохие проводники электричества в AgJ, AgCl и AgB₂, наоборот большие E сочетаются с хорошими изолирующими свойствами по отношению к тепловым процессам и плохими по отношению к электрическим. Очень интересное развитие и подкрепление этой мысли Гевеши получил в последних опытах Тубандта, которые будут изложены в главе о полупроводниках со смешанной проводимостью.

СМЕШАННАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ.

Изучавшийся в течение многих лет вопрос о том, что, наряду с ионной электропроводностью в твердых солях, существует и электронная, впервые получил свое разрешение в работах Тубандта с Ag_2S (28). Эта соль существует в двух модификациях α и β . Первая устойчива выше 179° , вторая — при более низких температурах. Переход одной модификации в другую совершается самопроизвольно под влиянием температуры. Смешанной электропроводностью обладает $\beta \text{Ag}_2\text{S}$. Тубандт исследовал выполнимость закона Фарадея в этой соли по обычной схеме, употребляя AgJ в качестве защитного цилиндра у катода по схеме: $\text{Pt} \text{ — катод — } \alpha \text{ AgJ — } \beta \text{ Ag}_2\text{S — } \beta \text{ Ag}_2\text{S — } \beta \text{ Ag}_2\text{S — Ag — анод}$; таким путем, однако, можно было работать лишь в очень узком температурном интервале, между 179° (точка перехода $\alpha \text{Ag}_2\text{S}$ в $\beta \text{Ag}_2\text{S}$) и 145° (точка перехода αAgJ в βAgJ , не обладающую защитным действием). Тубандтом было показано все же, что при 170° электронно переносится 19,23% всего тока и 17,1% при 150° . Работа над $\beta \text{Ag}_2\text{S}$ получила завершение лишь в 1927 году, когда Тубандт воспользовался вместо защитного цилиндра αAgS водным раствором KNO_3 . К стеклянной трубке с плоским дном, в котором было маленькое отверстие, прикладывался кружок из марли и к нему прижимались 4 цилиндра Ag_2S . Трубочка опускалась в раствор KNO_3 , служивший катодом, анодом же была серебряная пластинка. Специальными опытами было выяснено, что Ag_2S не растворяется и не набухает в жидкости у катода. Оказалось, что при 24 часах соприкосновения с раствором (без пропускания тока) вес цилиндров Ag_2S оставался без всякого изменения. При пропускании тока никаких дендритов не образовывалось. Благодаря этому приему, Тубандту удалось исследовать электропроводность $\alpha \text{Ag}_2\text{S}$ ниже 100° и установить следующую зависимость ее от температуры:

при 20° —	4,9 %	всего тока переносится электронно			
„ 60° —	10,6 %	„ „ „ „	„	„	„
„ 100° —	12,4 %	„ „ „ „	„	„	„
„ 150° —	17,1 %	„ „ „ „	„	„	„
„ 170° —	19,2 %	„ „ „ „	„	„	„

Таким образом для каждой температуры существует определенное равновесие между количеством электричества, переносимым тем и другим образом. С увеличением температуры равновесие смещается в сторону возрастания металлической электропроводности. Обратная зависимость указана Тубандтом (29) для γ CuJ, обладающей тоже смешанной электропроводностью. Исследуя это вещество от 0° до 402° (точка перехода в β CuJ), Тубандт нашел следующее распределение между ионной и металлической проводимостью:

Температура	400°	390°	379°	358°	306°	270°	255°	200°
Процент ионной электропроводности	100%	99,8	98,7	84,1	31,5	5,3	0,8	0,0
Процент электронной электропроводности	—	0,2	1,3	15,9	68,5	94,7	99,2	100

Как видим, металлическая проводимость уменьшается с увеличением температуры и ниже 200° CuJ проводит чисто электронно; распределение проводимости в зависимости от температуры совершенно противоположно в γ CuJ и β Bi₂S, последнее при низких температурах является чисто ионным проводником. Кроме CuJ и Ag₂S аналогично ведут себя Cu₂S, CuCl и CuB₂. Наличие в одном веществе электропроводности двух родов Тубандт объясняет наличием одновременно атомной и ионной решеток. Под влиянием температуры одна решетка может переходить в другую, а вместе с этим меняется и характер электропроводности. Переход ионной решетки в атомную с увеличением температуры, что мы имели в Ag₂S, наблюдался и раньше. В атомной решетке валентные электроны находятся в состоянии аналогичном металлам и чисто электронно проводящим веществам: оксидам, сульфидам тяжелых металлов. Этот переход решеток должен совершаться тем легче, чем меньше сродство к электрону у аниона и чем больше работа ионизации металла.

Если вспомнить общую схему Гевеши для таких переходов, то интересно отметить, что у веществ со смешанной электропроводностью обычно отсутствует скачок электропроводности при температуре плавления. Как видно из

рис. 8, у CuI проводимость лишь немного падает при затвердевании, зато сильные изменения этой величины наблюдаются при переходе в область смешанной электропроводности. В заключение нужно отметить, что во всех этих солях со смешанной электропроводностью металлическая проводимость характерна для модификаций стойких при низких температурах; для высоко-температурных модификаций характерна наоборот электролитическая проводимость.

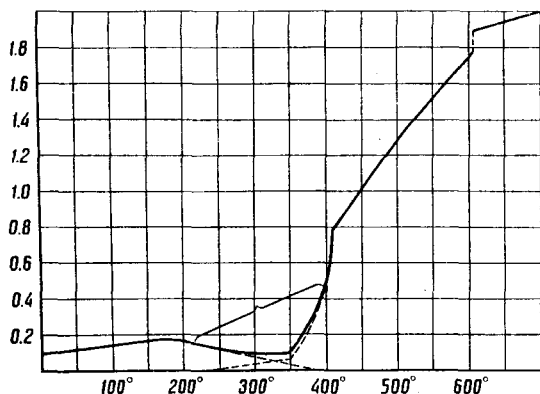


Рис. 8.

В заключение остановимся на механизме электропроводности полупроводников. До Тубандта общепризнанной была теория Кёнигсбергера. По Кёнигсбергеру число электронов растет вместе с температурой, благодаря диссоциации (повышенной) атомов, длина же свободного пути уменьшается вместе с увеличением температуры. В результате сопротивление полупроводника может быть представлено формулой:

$$W = W_0(a + bt + ct^2)e^{-\frac{Q}{T}} \quad (9).$$

Таким образом сопротивление сначала падает при нагревании (играет определяющую роль первый фактор, член $e^{-\frac{Q}{T}}$) и далее начинает возрастать, благодаря уменьшению величины свободного пути. Хотя формула (9) довольно хорошо удовлетворяется на опыте, в настоящее время трудно

ее сохранить. Тот экспериментальный материал, на котором базировался Кёнигсбергер, не свободен от возражений; мы знаем, что в солях Ag_2S и Cu_2S , которые между другими фигурируют у него, проводимость лишь в незначительной мере электронная, главная же часть тока переносится ионами. Данные Уотермана для MoS_2 и Sb_2S_3 , которыми также пользовался Кёнигсбергер, не надежны, так как Уотерман не принимал никаких мер для устранения мостиков.

Можно во многих случаях объяснить возрастание проводимости с нагреванием, оставаясь при предположении неизменного числа электронов, принимающих участие в электропроводности при разных температурах; нужно только учитывать условия перехода электронов из кристалла в кристалл в агрегате. Явления на границах отдельных кристаллов могут играть существенную роль, что можно хорошо видеть на опытах Рышкевича (Rysckevitch), исследовавшего электропроводность графитового кристаллика ($4 \times 1 \times 0,04$ мм). Проводимость графита оказалось в $2^{1/2}$ раза больше проводимости серебра; температурный коэффициент равнялся 0,004, как у всех других металлов, и имел тот же знак. Кроме графита, из класса полупроводников следует перевести кремний и титан в разряд обычных металлов. Весьма значительное влияние поверхностных условий в Si на прохождение электронов сказывается на способности детектирования этого металла (32).

Механизм электропроводности остальных полупроводников остается еще до настоящего времени не решенным; нужно надеяться, что в недалеком будущем наука получит и здесь определенный ответ на базе работ Тубандта и Рышкевича.

ЛИТЕРАТУРА.

- 1) Warburg. Ann. d. Phys. 1884.
- 2) Haber und Tollutzko. ZS. f. anorg. Chem. 41, 407. 1904.
- 3) Bruni und Scarpu. Rend. dell. R. Accad. dei Lincei 22, 438. 1913.
- 4) Tubandt und Lorentz. ZS. f. phys. Chem. 87, 560. 1914.

- 5) Tubandt und Eggert. ZS. f. anorg. Chem. 110, 196. 1920.
- 6) Tubandt. ZS. f. anorg. Chem. 115, 105. 1920.
- 7) V. Seeleny. ZS. f. Phys. 29, 125. 1924.
- 8) Лукирский, Щукарев и Трапезникова. Ж. Р. Ф. Х. О. 1925 ZS. f. Phys. 31, 524. 1925.
- 9) Peters. ZS. f. anorg. Chem. 131, 140. 1923.
- 10) Tubandt. ZS. f. anorg. Chem. 115, 105. 1920.
- 11) Schmidt. Ann. d. Phys. 75, 337. 1924; 80, 588. 1926.
- 12) Иоффе. Ann. d. Phys. 72, 461. 1923.
- 13) Иоффе. Ibid.
- 14) Иоффе. Известия Политехнического института в Петрограде. 21 62. 1915. Ann. d. Phys. 72, 461. 1923.
- 15) Hevesy. ZS. f. Phys. 10, 80. 1922; 36, 481. 1926.
- 16) Иоффе. Ann. d. Phys. 72, 461. 1923; 20, 919. 1906; 41, 449. 1913; 64, 1. 1921.
- 17) К. Синельников и А. Вальтер. ZS. f. Phys. 40, 786. 1927.
- 18) П. Кобеко и И. Курчатов. Известия Л. Ф. Т. Л. 1928.
- 19) Trey. Phys. ZS. 23, 849. 1925.
- 20) Wagner. J. A. I. E. E. 1922.
- 21) Rogovsky und Karman. Arch. f. Elektrotechn. 13, 153. 1924. Там же 13, 174. 1924.
- 22) Семенов, Вальтер и Инге. ZS. f. Phys. 32, 273. 1925. Электричество № 9. 1927.
- 23) Иоффе, Курчатов и Синельников. Доклады Акад. наук 65. 1927 г. Publications from the Massachusetts Institute of Technology II, 46, 133. 1927.
- 24) Braunbek. ZS. f. Phys. 44, 684. 1927.
- 25) Smekal. ZS. f. Phys. 36, 288. 1926; Wien. Anz. 159. 1923; Phys. ZS. 26, 707. 1925; Verh. d. D. Phys. Ges. 650, 52. 1925.
- 26) Rogowsky. Arch. f. Elektrochem. 18, 123. 1927.
- 27) Hevesy und Blitz. ZS. f. anorg. Chem. 133, 306. 1924.
- 28) Tubandt und Reinhold. ZS. f. anorg. Chem. 160, 22. 1927.
- 29) Tubandt, Rintroff und W. Jost. ZS. f. anorg. Chem. 165, 195. 1927.
- 30) Waterman. Phys. Rev. 21, 54. 1923.
- 31) Ryschkevitch. ZS. f. Elektrochem. 29, 474. 1923.
- 32) Streintz und Wesely. Phys. ZS. 21, 42, 316, 367. 1920.