Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института, том XXIX, вып. 3, 1953 г.

ФОТОГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ НА ЗАКИСИ МЕДИ

Доц. З. Е. Лобанова

В работах по фотогальваническим явлениям приведено большое количество экспериментального материала. Выяснение общих закономерностей, которым подчиняются эти явления, осложняется тем, что фотоэффект возникает в системе „электрод — раствор", где малейшие изменения проявляются в нарушении установившегося потенциала. В силу этих соображений результаты, полученные различными авторами для одного и того же объекта, разноречивы и зачастую невоспроизводимы.

Установлено, что большое число электродов фотогальванических элементов (Cu_2O, CuJ, AgBr, HgCl, ZnO и др.) обнаруживают фотопроводимость [13, 17]. Это наблюдение дало основание приписывать фоточувствительным слоям свойства полупроводников и сопоставлять фотогальванический элемент с медно-закисными электродами с вентильным, в котором запирающие слои образуются на границе полупроводника с металлом и электролитом [10, 14].

Винтер отрицает необходимость запирающего слоя и рассматривает фотогальванический эффект в связи с адсорбцией кислорода на поверхности окислов меди. От разности концентраций кислорода на внешней и внутренней поверхностях окиси меди (CuO) образуется кислородный концентрационный элемент, в котором при освещении электрода, благодаря увеличению проводимости окисла, проходит ток [15].

Некоторые авторы рассматривают фотогальванический эффект как суммарный результат фотопроводимости и фотохимических реакций, в которых принимают участие ионы электролита [11, 16], и предлагают дифференцировать процессы, характерные для электродов как типичных полупроводников, и собственно фотогальванические явления на границе электрода с электролитом [17]. Сливич и Атаназиу [18, 19] объясняют фотоэффекты противоположных знаков на окислах меди, полученных соответственным окислением меди в щелочах и растворах галоидных солей, различным составом этих окислов. Принимается, что эффект положительного знака обусловлен избытком CuO в слое окисла [19].

При практическом использовании фотоэлементов с внутренним фотоэффектом отмечалось влияние влаги на их режим. Например, при увлажнении окисленной медной пластинки, на поверхность которой нанесена была металлическая сетка, наблюдался переднестеночный

эффект, тогда как в сухом ее состоянии проявлялся заднестеночный эффект [1].

Задачей излагаемой работы было изучение влияния воды и водных растворов на фотогальванические процессы в закиси меди. Предполагалось, что для выяснения природы этих процессов необходимо рассматривать электронные явления, характерные для закиси меди как типичного полупроводника, в тесной связи с окислительно-восстановительными процессами в слое электролита, граничащего с электродом. В силу этих соображений основная задача сводилась к изучению темнового потенциала закиси меди и его влияния на фотопотенциал.

1. Методика исследования

Конструкция фотоэлемента показана на рис. 1. Полуэлемент B, содержащий испытуемый электрод, представляет собой цилиндрическую трубку диаметром 18 *мм* и высотой 100 *мм* с плоским окошком. Он соединяется с электродом сравнения в ячейке K посредством сосуда C и узкого соединительного канала (диаметр 4 *мм*), заполненного агар-агаром. Сосуды C и K заполнялись 1 N или насыщенным раствором KCl. Первоначальная разность потенциалов между электродами компенсировалась источником внешней э. д. с. Зеркальный гальванометр Института приборостроения (φ) с токовой чувствительностью 1,2 10^{-9} $a\frac{мм}{м}$ и критическим сопротивлением $R = 3540$ *ом* служил для определения нуля и регистрации фототоков.

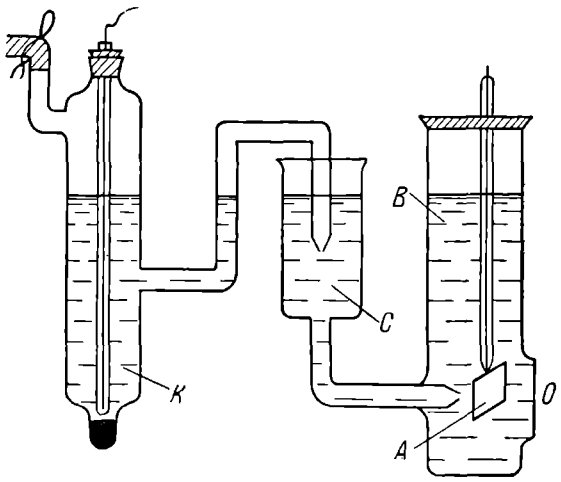


Рис. 1. Опытный сосуд:
A — испытуемый электрод, *B* — электролит, *C* — 1N или насыщенный раствор KCl, *K* — каломельный электрод, *O* — плоское окошко

При количественной оценке темновой и световой потенциалы электрода сравнивались с потенциалом каломельного электрода. Значение разности потенциалов определялось потенциометром Раппса с точностью до 0,1 *мв* (рис. 2). Таким образом, изменение разности потенциалов соответствовало изменению потенциала испытуемого электрода ($П_ф$ и $П_т$ — потенциалы электрода при освещении и в темноте).

Для искусственного изменения темнового потенциала электрода применялась поляризационная схема (рис. 2). Источником света служили лампы накаливания, мощность которых подбиралась соответственно световой чувствительности объекта в пределах от 50 до 800 *вт*. Испытуемый электрод представлял пластинку из платиновой или медной жести, площадью 1,5 $см^2$, которая электролитически покрывалась слоем меди в водном растворе ($CuSO_4$ — 10%; H_2SO_4 — 5%; C_2H_5OH — 5%). Электролиз протекал в течение 15 *мин.* при плотности тока $i = 30 - 40$ $\frac{ма}{см^2}$. Светочувствительные слои приготовлялись одним из следующих методов:

1. Электрод нагревался в электрической печи (около 1000°) или пламени спиртовки. При этом медь покрывалась малиново-красным слоем, соответствующим по цвету закиси меди Cu_2O. При этих способах окисления закись меди содержала в виде примеси некоторое количество окиси CuO, которая удалялась с поверхности растворением в $(NH_4)_2 SO_4$.

2. Окисление в печи и последующая закалка в воде с глицерином в качестве восстановителя.

3. Окисление меди в электролитах.

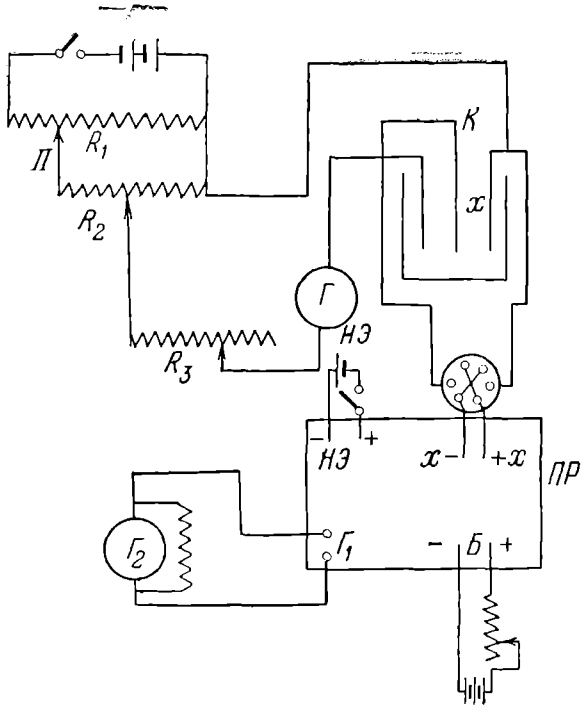


Рис. 2. Измерительная схема:
Х — испытуемый электрод, *К* — каломельный электрод, *ПР* — потенциометр, *НЭ* — нормальный элемент, *П* — поляризационна схема, $Г_1$ и $Г_2$ — гальванометры

2. Темновой потенциал меднозакисного электрода

Явления, происходящие в фотогальванических элементах, осложняются тем, что как темновой потенциал электрода, так и его фотопотенциал связаны с фазовой границей „электрод—жидкость“ Поэтому необходимо остановиться на тех особенностях фотогальванических элементов, которые характеризуют их как элементы гальванического типа.

При погружении металла в раствор, содержащий ионы того же металла, возникает, согласно теории Нерсета (дополненной Гэрни), двойной электрический слой. Распределение знаков заряда двойного слоя соответствует представлениям об относительном расположении энергетических уровней металла и ионов раствора [2].

Современная электрохимия расширяет понятие о двойном электрическом слое, принимая, что скачок потенциала на границе „металл — электролит“ вызван не только образованием ионного двойного слоя, но и адсорбцией на поверхности металла молекул растворителя, ионов раствора и газов, растворенных в электролите. Если в растворе отсутствуют одноименные с металлом ионы, то двойной слой образуется исключительно за счет ориентации и адсорбции частиц раствора на поверхности металла.

На основании этих представлений и работ, принадлежащих преимущественно советским ученым, делается вывод, что потенциал электрода в растворе чужеродных ионов обусловлен двойным слоем, в образовании которого принимают участие неодноименные ионы. Согласно работам Есина и Орестова [3, 4], в растворах галоидных солей образование двойного слоя на поверхности металла (принимается, что металл покрыт окисной пленкой) происходит согласно

следующей схеме: ионы Cl^- адсорбируются поверхностью, а на ионном расстоянии вглубь электролита располагается слой катионов K^+. Таким образом, потенциал меди в растворах галоидных солей K и Na, вследствие адсорбции аниона, становится более отрицательным.

На поверхности окисла в воде и водных растворах щелочей двойной слой возникает между пленкой окисла и адсорбированными дипольными молекулами воды или ионами OH^- Такое же влияние оказывает растворенный в электролите кислород. Образовавшийся двойной слой имеет положительный знак со стороны окисла и отрицательный — со стороны раствора. В растворах, содержащих ионы Cl^- ионы OH^- могут быть вытеснены целиком или отчасти (в зависимости от концентрации раствора) ионами Cl^-

Исследования коррозии металлов [5] показывают, что хлор в растворе снижает потенциал электрода и с течением времени разрушает защитную окисную пленку на его поверхности, тогда как кислород поддерживает эту пленку и повышает потенциал электрода.

3. Темновой режим фотогальванического элемента

При погружении электрода в раствор KCl происходит резкое изменение начальной темновой э. д. с. элемента (рис. 3). Устойчивое состояние э. д. с. и, следовательно, темнового потенциала электрода, достигается, в зависимости от условий, через 30 мин. — 24 час. Изменение потенциала не связано с химическими реакциями, так как темновой потенциал электрода обратим и принимает значения, близкие к тем, которые он имел первоначально при вторичном погружении после извлечения его из электролита и высушивании на воздухе. Из хода кривых рис. 3 следует, что темновой потенциал электрода изменяется в меньшей степени при более высоких температурах электролита.

Темновой потенциал электрода может изменяться в сторону положительных или отрицательных значений в зависимости от выбора электролита и его концентрации. При концентрациях KCl, превышающих 0,075 нормальной, потенциал электрода становится более отрицательным, тогда как при меньших концентрациях KCl и в дестиллированной воде потенциал его становится более положительным (рис. 4). Так как в последнем случае разность потенциалов между испытуемым и каломельным электродами увеличивается, изменение темнового потенциала не тождественно поляризации в обычном смысле этого слова.

Таким образом, наблюдаемые изменения темнового потенциала объясняются следующим образом. Закись меди, находившаяся в соприкосновении с воздухом, несет на своей поверхности некоторое количество адсорбированного кислорода, который и определяет начальный потенциал электрода. В растворе KCl происходит смещение $\Pi_т$ в катодном направлении. Величина смещения зависит от соотношения между количеством кислорода на электроде и концентрацией ионов Cl^- в растворе. Наклон левой части кривой рис. 3 можно объяснить вытеснением кислорода ионами Cl^- Более пологая часть кривой соответствует стабилизации ионов Cl^-.

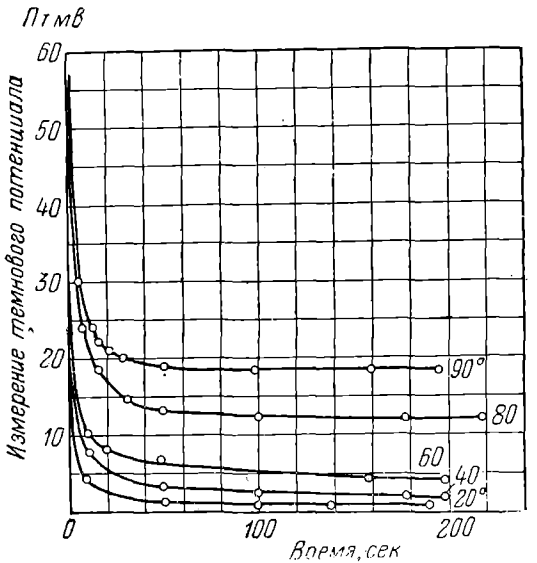


Рис. 3. Изменение темновой разности потенциалов в растворе KCl при разных температурах

Cu_2O на Cu | Раствор KCl | Cu

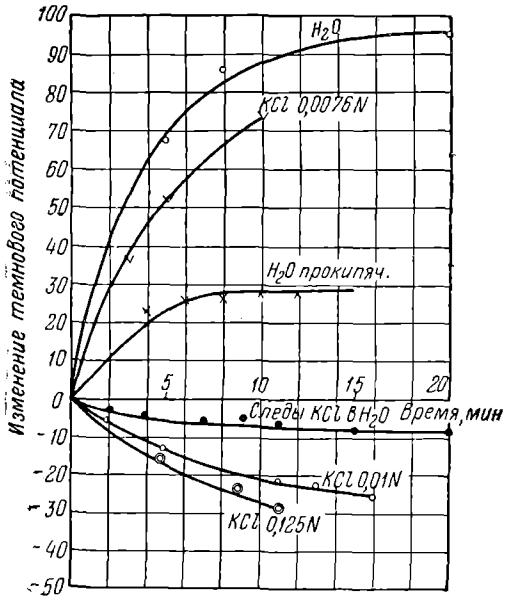


Рис. 4. Изменение $П_т$ в водных растворах KCl

Cu_2O на Cu | Водный раствор KCl | Каломельный электрод

Изменение $П_т$ в сторону положительных значений в воде и слабых растворах KCl можно объяснить адсорбцией кислорода. Это предположение подтверждается тем, что в прокипяченой воде изменение потенциала менее значительно чем в некипяченой.

4. Фотопотенциал

Фотогальванический эффект, как показал опыт, находится в зависимости от темнового потенциала электрода $П_т$, причем существенно не абсолютное значение $П_т$, а его изменение с течением времени (табл. 1).

Таблица 1

Электролит: KCl $^1/_{16}$N. Освещение автолампой 40 *вт*

Время	$П_т$, *в*	$\Delta П_т$, *мв*	$П_ф$, *в*	$П_ф - П_т$, *мв*
0′	—0,0937	—	—	—
3′	—0,2060	—106,3	—	
7′	—0,2266	—122,9		
15′	—0,2340	—140,3	—	
25′	—0,2448	—	—	
27′	—0,2457	—	—	—
32′	—0,2464	—		
34′	—0,2473	—		
37′	—0,2477	—	—	—
45′	—0,2488	—155,1	—0,2270	21,8
50′	—0,2493	—155,6	—0,2254	23,9
1 ч. 5′	—0,2512	—157,5	—0,2265	24,7
2 ч. 17′	—0,2603	—167,6	—0,2331	27,2
2 ч. 35′	—0,2628	—170,1	—0,2345	28,3

При достижении равновесия темнового режима фотопотенциал сохраняет постоянное значение. С увеличением концентрации растворов галоидных солей обнаруживается возрастание фототока и фотопотенциала (рис. 5). В щелочных растворах фотоэффект равен нулю.

На рис. 6 показана зависимость фотоэффекта от температуры. Уменьшение его следует поставить в связь с изменением темнового потенциала электрода, который при нагревании, благодаря десорбции ионов Cl^-, растет в сторону положительных значений. Эти данные согласуются с результатами других авторов [12], которые получили для системы Cu_2O/Cu отрицательные значения температурного коэффициента фотоэффекта. Однако полученные соотношения не были обоснованы.

Измерить фотопотенциал очень трудно, так как его равновесное состояние легко нарушается в процессе компенсации. Поэтому приходится ограничиваться небольшим числом измерений. Тепловые процессы обратимы и при охлаждении темновой потенциал принимает прежнее значение.

Удаление кислорода при длительном кипячении раствора и вытеснение его CO_2 или N_2 приводит к уменьшению фотоэффекта. Данные приведены в табл. 2.

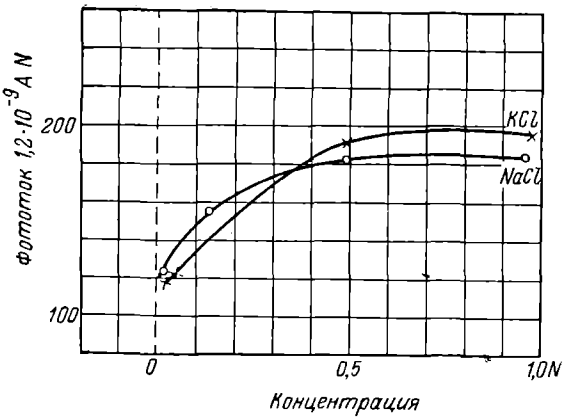


Рис. 5*а*. Зависимость фототока от концентрации электролита KCl, NaCl

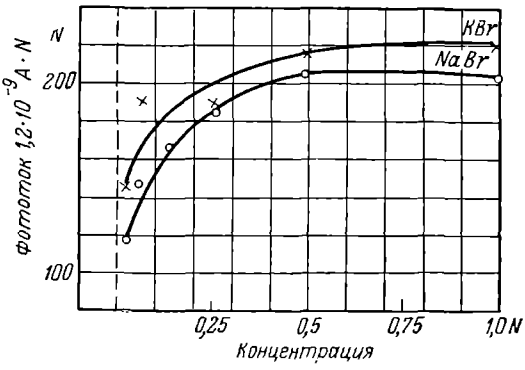


Рис. 5*б*. Зависимость фототока от концентрации электролита KBr, NaBr

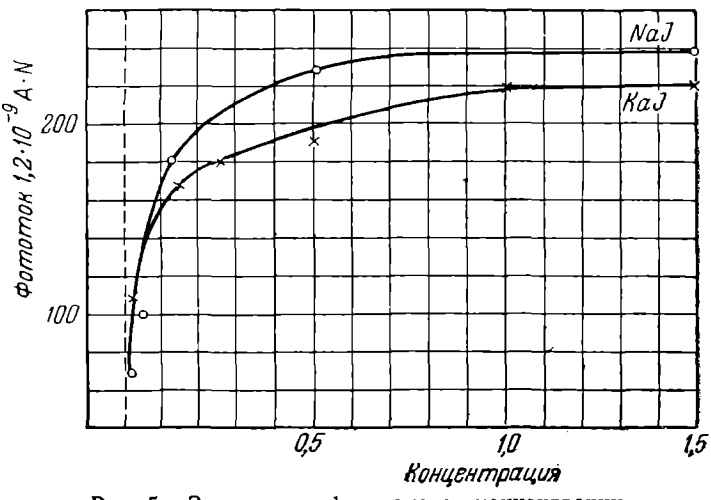


Рис. 5*в*. Зависимость фототока от концентрации электролита KJ, NaJ

Таблица 2

Электролит	$П_ф - П_т$, *мв*	Электролит	$П_ф - П_т$, *мв*
Некипяченый 1N KCl	13,70	Некипяченый 2N KCl	15,30
Кипяченый 1N KCl	5,70	Кипяченый 2N KCl	5,40
1N KCl через 2 часа после кипячения	7,35	2N KCl через 2 часа после кипячения	7,05
1N KCl после вторичного кипячения	5,75	2N KCl до пропускания CO_2	10,10
1N KCl до пропускания CO_2	7,42	2N KCl после пропускания CO_2	1,33
1N KCl после пропускания CO_2	2,25	2N KCl до пропускания N_2	10,8
1N KCl до пропускания N_2	1,50	2N KCl после пропускания N_2	0,65
1N KCl после пропускания N_2	0,7		

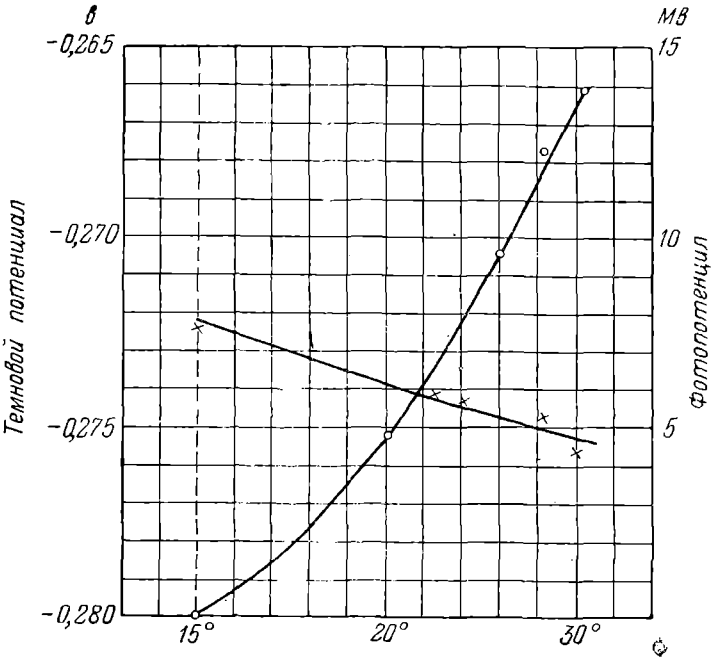


Рис. 6. Зависимость темнового потенциала и фотопотенциала от температуры электролита

Cu_2O на Cu | KCl 0,06N | Каломельный электрод

Влияние поляризации

Установившийся темновой потенциал электрода мог быть изменен при поляризации от внешнего источника э.д.с. Согласно данным рис. 7, фототок растет соответственно с изменением темнового потенциала электрода в сторону отрицательных значений. Результаты, приведенные на рис. 5, находятся в противоречии с заключениями Гольдмана о независимости эффекта от концентрации электролита.

В образцах, полученных окислением меди в пламени, окись меди удалялась только из поверхностных слоев. Возможно, состав более

глубоких слоев не соответствовал чистой закиси меди (Cu_2O). Поэтому вторая серия образцов изготовлялась по методу, обычно применяемому при получении так называемых купоросов окислением меди в печи при температуре около 1000° и последующей закалке в воде с глицерином. В процессе закалки фиксируется тот состав окисла, который имеет образец при температуре отжига, т. е. твердый раствор кислорода в меди. Глицерин играет роль восстановителя поверхностных слоев окиси меди, которая образуется при этом способе окисления в виде небольших включений в основной массе закиси меди.

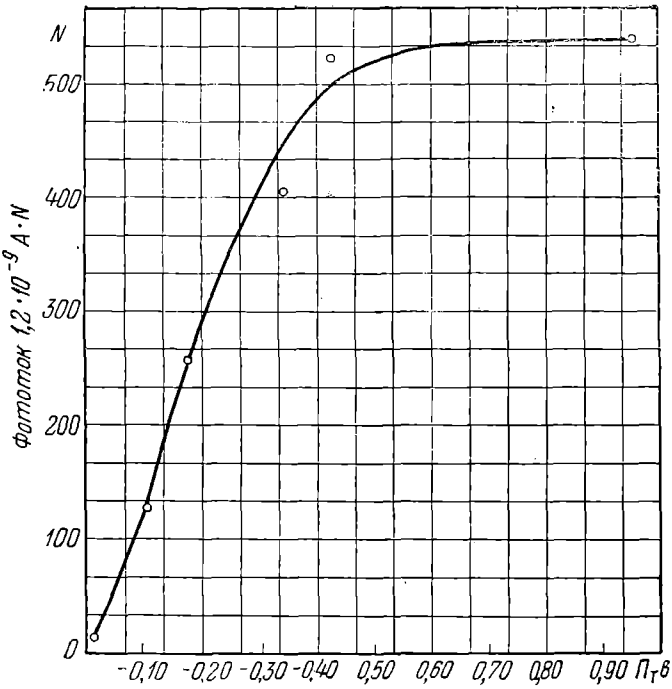


Рис. 7. Поляризация электрода от внешнего источника э. д. с.

На приготовленных таким способом образцах в растворах галоидных солей обнаруживался фотоэффект положительного знака. Эффект положительного знака резко уменьшается в Na_2SO_4 и переходит в отрицательный в воде и растворах щелочей (табл. 3).

На рис. 8 (*а*, *б*) приведены кривые спектральной чувствительности рассматриваемых образцов, полученные при помощи желатиновых фильтров ГОИ[1] (кривые пропускания фильтров приведены на рис. 9). Во всех случаях, как показывают кривые, сохраняются максимумы и минимумы для одних и тех же длин волн, но с различными относительными значениями в области как положительных, так и отрицательных фототоков и фотопотенциалов.

Эти данные следует сравнить со спектральной характеристикой меднозакисного фотоэлемента (рис. 10). Закись меди поглощает свет в синезеленой (около 5000 Å) и прозрачна в длинноволновой части спектра (около 7000 Å).

[1] Государственный оптический институт.

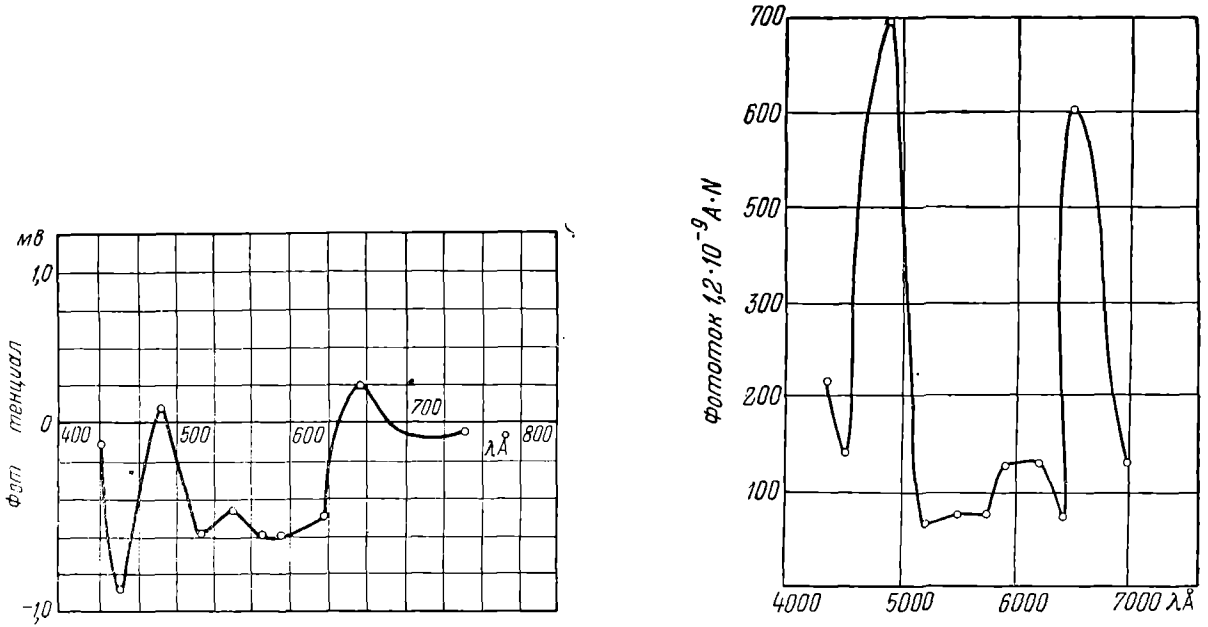


Рис. 8*а*. Спектральная чувствительность закиси меди, полученной окислением при 1000° и последующей закалке в воде с глицерином

Таблица 3

Освещение кинолампой 580 *вт*

Способ закалки	Электролит	Темновой потенциал относительно каломельного электрода $П_т$, *в*	$П_ф - П_т$, *мв*
Охлаждение в воде с глицерином	KBr 0,5N	−0,1125	+43,8
	Na_2SO_4 0,5N	+0,0729	+16,3
	H_2O	—	— 1,1
	NaOH 0,1N	+0,0997	— 5,4
	Меднозакисный фотоэлемент (сухой)	—	+53,0

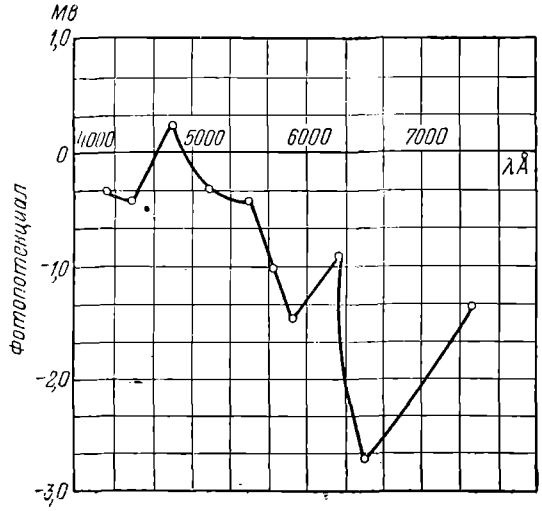


Рис. 8*б*. Спектральная чувствительность меди, полученной окислением при 1000° без закалки

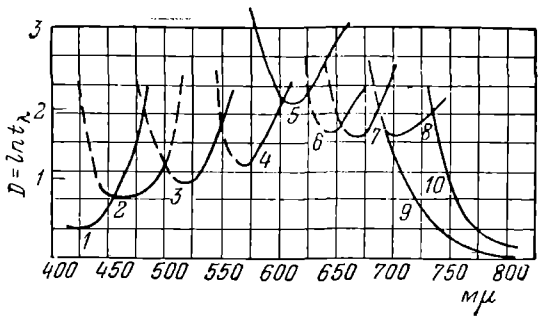


Рис. 9. Спектральная характеристика фильтров

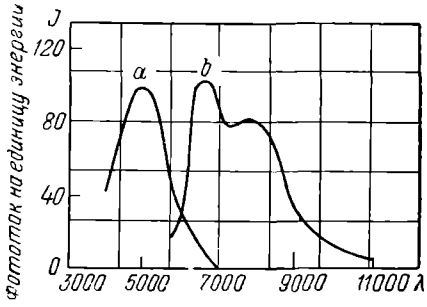


Рис. 10. Спектральная характеристика меднозакисного (сухого) фотоэлемента

Для образцов, полученных отжигом в печи, намечается возможность путем подбора условий их изготовления и выбора электролитов получать фототоки отрицательных знаков, соответствующие электронному типу проводимости полупроводника.

5. Окисление меди в электролитах

Согласно результатам, полученным для большого количества образцов закиси меди, эффект определенного знака может быть заведомо усилен или сведен к нулю в зависимости от условий приготовления образца, выбора электролита и режима освещения электрода.

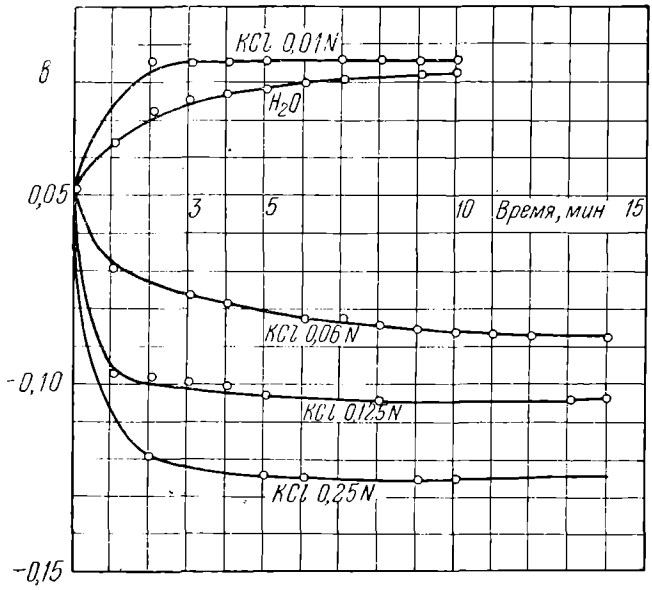


Рис. 11. Изменение потенциала электрода, полученного окислением в растворе

Кроме обычного, печного, способа применялось окисление (при длительной реакции в течение нескольких дней) меди в электролите в присутствии атмосферного воздуха.

При печном способе медь окисляется в условиях избытка кислорода. При температуре около 1000° и давлении кислорода $p_{O_2} = 30$ *мм* избыток кислорода в решетке закиси меди составляет 0,11%. В электролитах металл приходит в соприкосновение с относительно меньшим количеством кислорода. Растворимость кислорода в растворе, граничащем с воздухом, соответствует 0,001N, и скорость окисления определяется скоростью диффузии кислорода к поверхности окисляющегося металла. Предполагалось, что в этом случае в закиси меди будет проявляться электронный тип проводимости, соответствующий полупроводнику с избытком металла в решетке.

Наиболее светочувствительными оказались слои, полученные окислением меди в электролитах. Образцы, полученные окислением в $CuSO_4$, которые имели явно выраженный цвет закиси меди, пришлось исследовать в других электролитах, ввиду того, что раствор $CuSO_4$ частично поглощает видимую часть спектра.

Изменение темнового потенциала для этих электродов в различных растворах показано на рис. 11. В воде, растворах Na_2CO_3 и слабых растворах KCl наблюдается рост $П_т$ в сторону положительных значений, в более концентрированных растворах KCl — в сторону отрицательных. Как показывают спектральные характеристики (рис. 12), расположение максимумов и характер спектральной кривой остаются неизменными, но в растворах KCl малых концентраций максимум длинноволновой области переходит в сторону положительных значений, тогда как максимум фототока в области малых длин волн сохра-

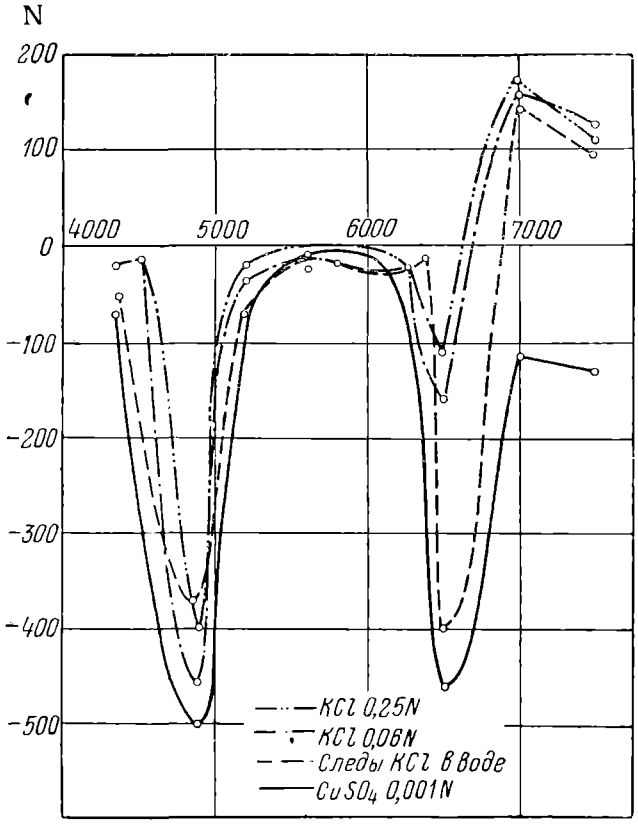


Рис. 12. Фототок на электродах, полученных окислением меди в растворе

няет отрицательный знак. Положительные значения фототока наблюдаются только при $\lambda\lambda = 7000—7500$ Å. Всякого рода торможение процессов адсорбции ионов галоидов, или десорбция этих ионов, приводит к уменьшению эффекта положительного знака. Таким образом, при одновременном проявлении эффектов обоих знаков нагревание вызывает уменьшение положительного и увеличение отрицательного эффекта за счет устранения тормозящего его положительного эффекта.

При уменьшении мощности лампы или экранировании света полупрозрачным экраном или металлической сеткой проявляется только $J_ф$ – (табл. 4). Подобного рода соотношения наблюдались на многих образцах. Были сделаны попытки изменить расположение слоев,

т. е. получить в более глубоких слоях $J_{ф+}$, а в более поверхностных слоях $J_{ф-}$. Однако они не дали положительных результатов.

Таблица 4

Напряжение на зажимах лампы U, в	Фототок	Напряжение на зажимах лампы U, в		Фототок
40	−10+400	90	Полное освещение	−300
48	−20+300		Экран — металлическая сетка	−1+300
90	+ 1−168			
98	−250			
		90	Полное освещение	−300
			Экран — металлическая сетка	−2+300
90 с нейтральным фильтром	+100		Экран — слой бумаги	−200
			Экран — два слоя бумаги	+20
			Экран — четыре слоя бумаги	+115

Электроды, окисленные в растворах галоидных солей, обнаруживают исключительно фототок положительного знака, тогда как для слоев, полученных окислением меди в Na_2CO_3, получаются результаты, аналогичные изложенным выше как в отношении знака, так и в отношении спектральной характеристики фототока и фотопотенциала.

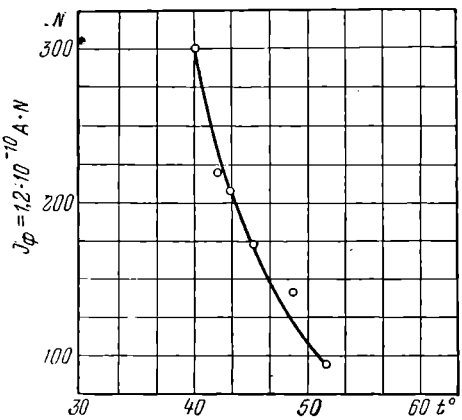


Рис. 13. Зависимость фототока от температуры. Закись меди в растворе параамидефенола

Следует иметь в виду, что во всех электролитах, за исключением KCl, может происходить достройка решетки закиси меди при окислении металлической меди (под слоем закиси) за счет кислорода, растворенного в электролите. Этот процесс окисления рассматривается как электрохимический. Интересно отметить, что фотоэффекты различных знаков были получены в работах Лашкарева и Косоноговой для закиси меди (в сухом состоянии) и объяснялись условиями в приконтактных слоях, граничащих с закисью меди, в которых происходит генерация свободных электронов [7, 8, 9].

Влияние органических веществ, растворенных в электролите

Так как случайные загрязнения поверхности электрода веществами органического типа (например, льняное масло) вызывали резкое увеличение фотоэффекта положительного знака, влияние этих веществ рассматривалось систематически на ряде объектов (парафенилендиамин,

фенол, параамидафенол, пиридин, гидрохинон, муравьиная кислота). Установлено, что ничтожные добавки (порядка 0,01%) перечисленных веществ вызывают резкое увеличение эффекта положительного знака (табл. 5). Если в чистом растворителе исследуемый объект обнаруживает эффект отрицательного знака, то в растворе органического вещества этот эффект постепенно уменьшается и меняет знак. Установлено, что эффект обратим и, после тщательной промывки электрода в воде его прежний знак восстанавливается. На основании полученных данных не удавалось, однако, установить определенного характера изменения темнового потенциала и заметить определенные соотношения между темновым и световым режимами электрода.

На рис. 13 показана зависимость фототока от температуры, сходная с полученными ранее для тех же объектов в растворах неорганических солей.

Таблица 5

Влияние примесей органических веществ

Электролит	$П_ф - П_т$, *мв*	Электролит	$П_ф - П_т$, *мв*	Электролит	$П_ф - П_т$, *мв*
Вода	—1,0	Вода	—28,3	Водный раствор парафенилендиамина — 0,01%	+4,7
Водный раствор фенола 0,01%	+0,2	Водный раствор параамидофеонола — 0,01%	—20,8	Вода	—1,5
Водный раствор фенола 0,1%	—4,7			Водный раствор пиридина — 0,01%	+3,2
Вода	—1,8			Водный раствор гидрохинона — 0,01%	+1,3

Связь фотоэффекта с решеткой полупроводника несомненна, так как на чистых металлических электродах в данных условиях фотоэффект не наблюдается.

Выводы

1. Темновой потенциал окисленных медных электродов меняется в сторону отрицательных значений, независимо от способа их изготовления при адсорбции ионов галоида.

2. Ионы галоида, адсорбированные на поверхности закиси, полученной при окислении металлической меди, независимо от способа ее окисления обусловливают положительный знак фотоэффекта.

3. Удаление кислорода, растворенного в электролите, приводит к снижению фототока положительного знака.

4. При тепловой десорбции ионов галоидов или вытеснении их другими ионами темновой потенциал электрода меняется в сторону положительных значений. Фотопотенциал положительного знака уменьшается.

5. При окислении меди в воде, $CuSO_4$ и в щелочных растворах наблюдается фотоэффект отрицательного знака, особенно резко выраженный в щелочных растворах. Таким образом, реакция раствора,

т. е. наличие гидроксильных ионов не является необходимым условием получения фотопотенциала отрицательного знака. Можно полагать, что он специфичен для молекул воды или растворенного в электролите кислорода атмосферного воздуха.

6. Соотношения между эффектами обоих знаков определяются регулированием адсорбционных процессов на поверхности электрода и способом его изготовления. Примеси органических веществ вызывают резкое увеличение фототока положительного знака.

7. Исходя из ориентировочных спектральных характеристик, можно высказать предположение, что ионы электролита, с которыми связан отрицательный знак фототока, не вносят новых уровней в энергетический спектр решетки закиси меди.

8. Фотоэлектронные процессы в светочувствительном слое должны изучаться в связи с адсорбционными явлениями на его поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Трофимов К. К вопросу о фотоэффекте в полупроводнике. Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1938, № 8, стр. 210.
2. Гэрни Р. Ионы в растворах, Техтеорет. лит., 1938.
3. Есин О., Беклемешева Т. О механизме возникновения потенциала в чужеионных растворах. Журнал общей химии. 1935, № 4.
4. Орестов И. О поведении электродов в растворах чужеродных ионов. Журнал общей химии, 1938, т. XI.
5. Акимов Г. Основы учения о коррозии и защите металлов. Металлургиздат, 1946.
6. Лашкарев В. Исследование запорного слоя методом термозонда. Известия АН СССР. 1941, т. V.
7. Лашкарев В. и Косоногова А. Возникновение фотоэдс в полупроводниках. Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1948, т. 18.
8. Лашкарев В. и Косоногова А. Фотоэдс в закиси меди. Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1948 т. 18.
9. Гольдман А. и Бродский Ann. d. Physik. 1914, № 44.
10. Miseliuf. Mem. Physik USSR, 1939 № 8.
11. Athanasin G. Ann. de Physik. 1925, № III.
12. Athanasin G. Comptes Rendus. 1929, № 89.
13. Andubert. Comptes Rendus. 1932, № 194.
14. Duhme R. Zeitschr. f. Elefroch. 1931, № 36.
15. Winther C. Zeitschr. wiss. Phot. 1932, № 30.
16. Athanasuing. Comptes Rendus. 1929, № 88,
17. Andubert R. Comptes Rendus. 1933, № 196,
18. Slivitch. S. Phys. Rev. 1929, p. 1520.
19. Athanasin G. Comptes Rendus. 1932, № 195.

Поступило
28 II 1952 г.