

Министерство высшего
и среднего специального образования РСФСР

ЧЕЛЯБИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

Инженер МИХАЙЛОВ Г. Г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБМЕНА
МЕЖДУ КАТИОНАМИ ЖЕЛЕЗА В ВЮСТИТЕ

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

05.16.00

Научный руководитель,
доктор технических наук,
профессор В. А. КОЖЕУРОВ

ЧМТИ
Челябинск, 1986 г.

Просим Вас и сотрудников Вашего института (учреждения), интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого Совета по присуждению ученых степеней при Челябинском политехническом институте или прислать свой отзыв в двух экземплярах.

О дне и времени защиты за 10 дней будет опубликовано в газете "Челябинский рабочий".

Защита намечена на _____ 1966 г.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Адрес института: г. Челябинск, 44, проспект им. Ленина, 76. Телефон 9-37-79.

Автореферат разослан _____ 1966 г.

Ученый секретарь Совета доцент,
кандидат технических наук
П. Н. АМОСОВ

В В Е Д Е Н И Е

Современная теория металлургических шлаковых расплавов имеет значительные успехи в области интерпретации свойств этих систем. Наиболее удачно описывает свойства реальных оксидных расплавов теория ионных растворов, развитая В. А. Кожеуровым. Эта теория позволяет рассчитывать активности компонентов в шлаках, распределение их между металлом и шлаком, растворимость газов в шлаках.

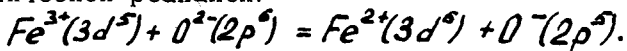
При расчете активности FeO в оксидном расплаве необходимо учитывать электронный обмен между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} . Механизм этого обмена совершенно не изучен, а между тем активность FeO является одной из основных технологических характеристик шлаков. Э. А. Пастухов, О. А. Есин и С. К. Чучмарев показали, что электронный обмен между катионами Fe^{2+} и Fe^{3+} следует учитывать также и при изучении диффузии этих катионов в шлаках.

С указанным электронным обменом тесно связано понятие термодинамической неразличимости ионов железа в вюститите, расплавах окислов железа и шлаковых расплавах.

О НЕРАЗЛИЧИМОСТИ КАТИОНОВ В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА ВЮСТИТА

Известно, что вюстит, нестехиометрическая закись железа, имеет довольно большую область гомогенности, ширина которой зависит от температуры, причем содержание кислорода в вюстите значительно превышает требуемое стехиометрической формулой FeO . Электронейтральность кристаллической решетки в этом случае обеспечивается появлением в катионной подрешетке ионов Fe^{3+} , что позволяет рассматривать вюстит как раствор Fe_2O_3 в FeO . Термодинамический анализ химического равновесия между газовой фазой и вюститом, проведенный В. А. Кожеуровым, показал, что вюстит является твердым раствором особого типа, раствором без перестановочной энтропии смешения, т. е. при статистическом расчете энтропийного члена в выражении для свободной энергии не следует учитывать перестановки между катионами железа. Отсюда и был сделан вывод о неразличимости ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в вюстите, которая объясняется непрерывным электронным обменом между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} . Аналогичный анализ был проведен и для расплавов окислов, причем оказалось, что ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} следует считать неразличимыми даже тогда, когда содержание окислов железа в расплаве невелико. В этом случае трудно предположить непосредственный контакт между катионами

железа, а следовательно, и непосредственный обмен электронами между ними. По всей вероятности, электронный обмен между катионами железа, приводящий к их неразличимости в вюстите и оксидных расплавах, происходит через ионы кислорода. Этот процесс можно описать символической химической реакцией:



Помимо электронного обмена, неразличимость является следствием кристаллографической эквивалентности мест, которые занимают катионы железа в вюстите и оксидных расплавах.

Можно указать еще на ряд окислов, для которых реализуются подобные условия. Это закись марганца, закись никеля и закись кобальта. Все эти окисные фазы обладают довольно большой областью нестехиометрии, но точные ее границы известны лишь для вюстита. Для остальных окисных фаз известно, что они могут обладать избытком кислорода по сравнению со стехиометрической формулой, оставаясь в то же время гомогенными системами. Кроме того, все они имеют кубическую решетку типа *NaCl*, все они являются антиферромагнетиками, у всех металлов в этих окислах достраивается *3d*-оболочка, и, наконец, все эти нестехиометрические соединения являются дырочными полупроводниками. Из всех этих оксидов, помимо вюстита, лишь для закиси марганца имеются некоторые данные по окислительно-восстановительному равновесию. Анализ этих данных показал, что и в закиси марганца катионы Mn^{2+} и Mn^{3+} также следует считать неразличимыми.

По-видимому для всех оксидов типа вюстита можно говорить о наличии обменного взаимодействия между катионами металла через ионы кислорода, о наличии так называемого косвенного обмена. Сейчас считается, что именно косвенный обмен приводит к антиферромагнитному упорядоче-

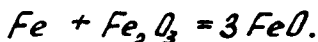
нию в решетках закиси железа, закиси марганца, закиси никеля и закиси кобальта при низких температурах. Экспериментальные данные по дифракции нейтронов позволяют полагать, что и при температурах выше температуры Нееля обменное взаимодействие также имеет место, но тепловые колебания не позволяют установиться магнитоупорядоченной структуре. Последнее свидетельствует о том, что электронный обмен между катионами металла через ионы кислорода является необходимым условием существования кубических окислов MnO_{1+x} ;

FeO_{1+x} ; CoO_{1+x} ; NiO_{1+x} . Из работ Ф. Морина и П. В. Гельда следует, что в вышеуказанных оксидах $3d$ - волновые функции не перекрываются и не образуют зоны, в то время как в них имеется широкая $2p$ - зона кислорода. В связи с этим отмеченная в литературе дырочная проводимость вюстита, очевидно, объясняется наличием подвижных дырок в $2p$ - зоне кислородной подрешетки, возникающих при переходе электронов с ионов кислорода на $3d^6$ - уровни ионов Fe^{3+} . О возможности именно такого механизма проводимости говорит проведенный расчет схемы энергетических уровней электронов в вюстите. Согласно этому расчету энергия активации электропроводности должна составлять величину порядка 0,2 эв. Этот порядок величины энергии активации электропроводности подтверждается экспериментом.

Естественно, что такое представление о механизме проводимости в вюстите тесно связано с понятием неразличимости катионов железа и поэтому изучение свойств вюстита, связанных с переносом электронов, таких как электропроводность и термоэдс, позволяет получить значительную информацию о механизме электронного обмена между катионами железа в вюстите.

Методика и результаты измерений
электропроводности, термоэдс
и диэлектрической проницаемости вюстита

Измерения физических свойств вюстита производились на поликристаллических образцах, полученных путем твердофазной химической реакции:



Расчетные количества тщательно просушенных порошков железа карбонильного марки "особо чистое" и окиси железа марки "ЧДА" перемешивались в стальном полированном стакане специальной мешалкой в течение 20 часов. Перемешивание шихты чередовалось многократным ее пересыпанием и встряхиванием на вибрационной машине. Из готовой шихты под давлением 500 атмосфер прессовались цилиндрические брикеты высотой 30 мм и \varnothing 10 мм. Спрессованные брикеты спекались в вакууме при $t = 1100^\circ\text{C}$ в течение 70-80 часов. После спекания образцы закаливались. Плотность полученных образцов составляла $5,4 \pm 5,5 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$.

Химический состав полученных образцов устанавливался при помощи электрохимического метода анализа, разработанного Энгеллем.

В настоящей работе методика Энгелля была несколько усовершенствована. Результаты электрохимического анализа образцов вюстита различных серий представлены в таблице № 1.

Таблица № 1

Химический состав образцов вюстита
различных серий

($X_{Fe^{3+}}$ - ионная доля Fe^{3+})

№ серии	1	2	3	4	5	6	7
% O	23,20	23,44	23,66	23,90	23,91	24,08	24,30
$X_{Fe^{3+}}$	0,106	0,138	0,162	0,192	0,194	0,218	0,240

Фазовая однородность и кристаллическое строение полученных образцов вюстита устанавливались путем рентгеноструктурного анализа и исследования микроструктуры вещества под микроскопом. Проведенный комплекс исследований позволил заключить, что методом твердофазной химической реакции получают хорошо организованные, гомогенные, поликристаллические образцы вюстита с плотными контактами между зернами.

Измерения электропроводности и термоэдс в вюстите производились в вакууме, при разрежении 10^{-3} мм рт. ст., потенциометрическим методом. При измерениях электропроводности образец зажимался при помощи специально сконструированного устройства между двумя платиновыми токоподводящими пластинками. Падение напряжения на образце измерялось при помощи зондов, изготовленных из платиновой, вольфрамовой или танталовой проволоки. Термоэдс в измерительной схеме исключалась проведением измерений при различных направлениях тока.

При измерениях термоэдс образец вюстита зажимался между двумя платино-платинородиевыми термопарами в аналогичном устройстве.

Усредненные результаты проведенных измерений электропроводности представлены в таблице № 2 и на рис. 1.

Таблица № 2

Зависимость электропроводности вюстита
от состава и температуры

T °K	Серия № 1	Серия № 2	Серия № 3	Серия № 4	Серия № 5	Серия № 6	Серия № 7
	$\sigma_{0m}^{-1}cm^{-1}$	$\sigma_{0m}^{-1}cm^{-1}$	$\sigma_{0m}^{-1}cm^{-1}$	$\sigma_{0m}^{-1}cm^{-1}$	$\sigma_{0m}^{-1}cm^{-1}$	$\sigma_{0m}^{-1}cm^{-1}$	$\sigma_{0m}^{-1}cm^{-1}$
1023		105,09	120,50		139,75		
1073	84,47	110,32	124,60	144,10	145,75	162,08	
1123	88,91	115,08	128,43	148,50	150,75	166,75	
1173	92,75	119,58	131,67	152,12	153,75	170,20	174,62
1223	95,82	124,17	134,85	154,75	156,58	174,42	178,88
1273	98,58	127,50	137,33	156,83	158,33	176,00	182,75
1323	100,33	129,75	139,42	157,50	160,17	177,83	185,62

Усредненные результаты измерений термоэдс представлены в таблице № 3

Таблица № 3

Зависимость коэффициента термоэдс вюстита
от состава и температуры

T °K	Серия № 1	Серия № 2	Серия № 3	Серия № 5	Серия № 6	Серия № 7
	$\alpha \frac{мкВ}{град}$	$\alpha \frac{мкВ}{град}$	$\alpha \frac{мкВ}{град}$	$\alpha \frac{мкВ}{град}$	$\alpha \frac{мкВ}{град}$	$\alpha \frac{мкВ}{град}$
1023	84,60	70,05	49,80	39,06	22,10	
1073	85,96	73,55	51,88	39,92	23,70	21,01
1123	87,82	76,95	54,37	40,90	24,30	16,98
1173	91,12	80,15	55,95	41,90	23,80	13,32
1223	94,80	84,15	59,30	43,20	22,20	6,00
1273	97,88	89,50	60,43	43,98	18,00	

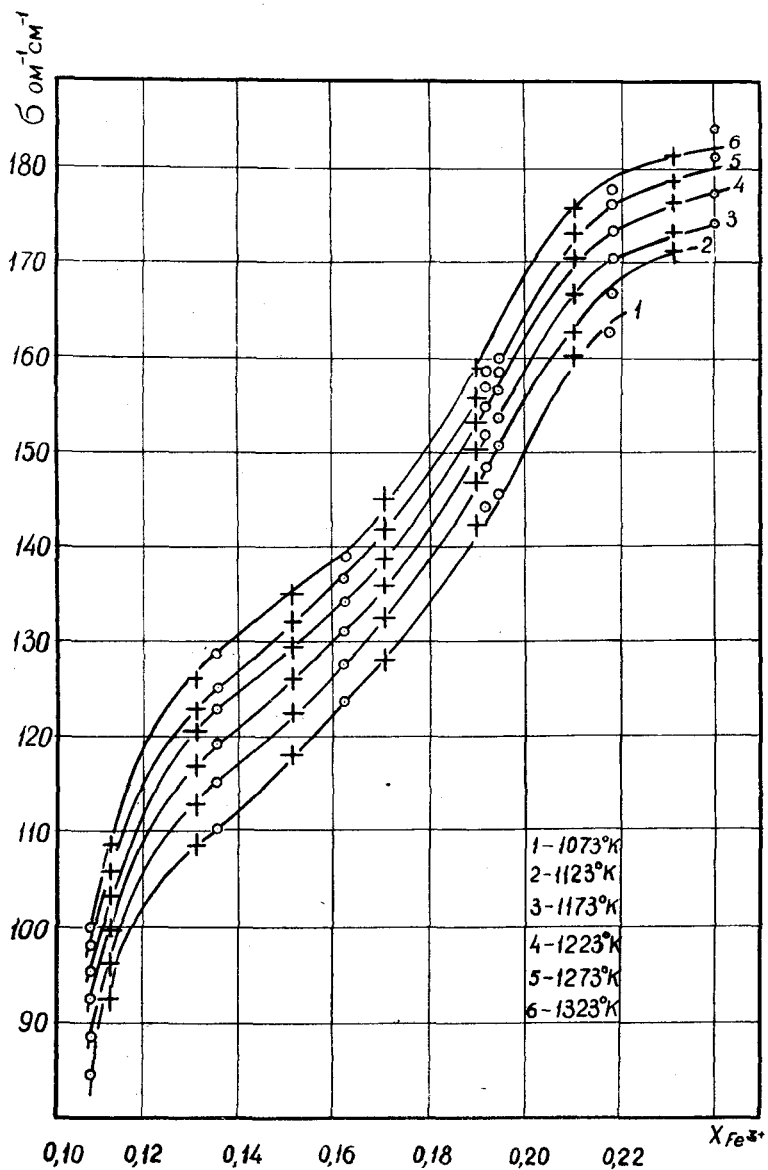


Рис. 1. Зависимость электропроводности вюстита от состава и температуры

(\circ - экспериментальные значения электропроводности;
 $+$ - расчетные значения электропроводности).

Из проведенных измерений следует, что электропроводность вюстита увеличивается с увеличением температуры и с увеличением содержания кислорода. Коэффициент термоэдс вюстита во всем изучаемом интервале составов отвечает по знаку дырочной проводимости и уменьшается с увеличением содержания кислорода. Температурная же зависимость коэффициента термоэдс оказалась весьма сложной: так для образцов вюстита серий № 1 + 5 с увеличением температуры коэффициент термоэдс вюстита растет, а для образцов серии № 7 — уменьшается.

Измерения диэлектрической проницаемости вюстита проводились по методу сравнения емкостей плоского конденсатора с диэлектриком и без диэлектрика. При измерениях использовались универсальный мост "УМ-3" и "Пимел" — прибор для измерения малых емкостей электролов ламп. Измерения проводились на частоте 1000 герц и 470 килогерц.

Результаты измерений приведены в таблице № 4.

Таблица № 4

Результаты измерений диэлектрической проницаемости ϵ вюстита

№ серии	Серия № 1 ϵ	Серия № 2 ϵ	Серия № 3 ϵ	Серия № 5 ϵ	Серия № 6 ϵ	Серия № 7 ϵ
(УМ-3, 1000 герц)	12,60	9,19	11,30	9,82	9,03	10,25
ПИМЕЛ 470 кгц	13,16	12,24	12,71	9,79	10,02	12,99

Из этих данных следует, что для вюстита в среднем диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 11$.

Теория электропроводности и термоэдс
ВЮСТИТА

Проведенный расчет схемы энергетических уровней электронов в вюстите позволяет допустить, что проводимость в вюстите осуществляется дырками в $2p$ - зоне кислорода, возникающими при переходе электронов из $2p$ - зоны на $3d^6$ акцепторные уровни катионов железа. При расчете энергия отсчитывалась от верхнего края $2p$ - зоны. Можно найти число дырок в валентной зоне для такого количества вюстита, которое содержит 1 моль FeO и n молей Fe_2O_3 . В этом количестве вюстита будет $2N_0n$ акцепторных уровней. (N_0 - число Авогадро). Число электронов на акцепторных уровнях N_A определится в этом случае выражением:

$$N_A = \frac{2nN_0}{\frac{1}{2}e^{\frac{\epsilon - \xi}{kT}} + 1}, \quad (1)$$

где ϵ - энергия электронов на акцепторных уровнях и ξ - химический потенциал электронов. Множитель $\frac{1}{2}$ перед экспонентой учитывает спиновое вырождение. Число дырок в $2p$ - зоне кислорода в квазиклассическом приближении

$$N_{\oplus} = \int_0^{\infty} \frac{2g(\epsilon') d\epsilon'}{e^{\frac{\epsilon' - \xi}{kT}} + 1}. \quad (2)$$

Здесь $g(\epsilon')d\epsilon'$ - число квантовых состояний в энергетической зоне в интервале энергии $d\epsilon'$.

Плотность квантовых состояний

$$g(\epsilon') = 2\pi V \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\epsilon'}, \quad (3)$$

где V - объем исследуемого количества вещества, m^* - эффективная масса носителей и ϵ' - энергия носителей в зоне.

Число электронов на акцепторных уровнях равно числу дырок в валентной зоне, то есть

$$N_A = N_{\oplus}. \quad (4)$$

Если допустить, что электроны в вюстите под-

чиняются классической статистике, то получим, что химический потенциал электронов

$$\epsilon = \frac{\epsilon}{2} + kT \ln \left[\left(\frac{V}{2nN_0} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{4}} \right], \quad (5)$$

а концентрация дырок в зоне проводимости

$$C_{\oplus} = 2 \left(\frac{dN_0}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{x_2}{1+0,11x_2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{\epsilon}{2kT}}. \quad (6)$$

В последнем выражении d - это плотность вюстита, M - молекулярный вес FeO и x_2 - ионная доля Fe^{3+} .

Так как удельная электропроводность

$$\sigma = C_{\oplus} e U, \quad (7)$$

где e - заряд электрона, а U - подвижность дырок, то в классическом приближении электропроводность вюстита должна определяться выражением:

$$\sigma = 2 U e \left(\frac{dN_0}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{x_2}{1+0,11x_2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{\epsilon}{2kT}}. \quad (8)$$

Объяснить полученные экспериментальные зависимости электропроводности от температуры и состава при помощи формул (8) и (5) не удалось. Это означает, что классическая теория неприменима в данном случае, так как газ носителей в вюстите, по-видимому, вырожден.

Если ввести обозначения,

$$\eta = -\frac{\epsilon}{kT}; \quad \xi = \frac{\epsilon}{kT}; \quad \xi' = \frac{\epsilon'}{kT}; \quad (9)$$

то с учетом вырождения число дырок в зоне проводимости

$$N_{\oplus} = 2V \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\xi'} d\xi'}{e^{\xi' - \eta} + 1}. \quad (10)$$

Интеграл в правой части (10) есть интеграл Ферми

$$F_{\frac{1}{2}}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\xi'} d\xi'}{e^{\xi' - \eta} + 1}. \quad (11)$$

Если $\eta < 1,3$ функция $F_{\frac{1}{2}}(\eta)$ может быть заменена приближенным выражением Блэкмора - Эренберга:

$$F_{\frac{1}{2}}(\eta) = \frac{e^{\eta}}{1+0,27e^{\eta}}. \quad (12)$$

Тогда

$$N_{\oplus} = V N_V \frac{e^{\xi}}{1 + 0,27 e^{\xi}}, \quad (13)$$

где
$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{3/2}$$

Из условия электронейтральности в этом случае следует, что

$$V N_V \frac{e^{\xi}}{1 + 0,27 e^{\xi}} = \frac{2 n N_0}{\frac{1}{2} e^{\xi} + 1}. \quad (14)$$

Последнее уравнение позволяет рассчитать химический потенциал электронов

$$\xi = -kT \ln \left[(0,27 \frac{C}{N_V} - 1) e^{-\xi} + \sqrt{(1 - 0,27 \frac{C}{N_V})^2 e^{-2\xi} + 2 \frac{C}{N_V} e^{-\xi}} \right] \quad (15)$$

и концентрацию электронов в зоне проводимости

$$C_{\oplus} = \frac{2C}{(1 + 0,27 \frac{C}{N_V}) + \sqrt{(1 - 0,27 \frac{C}{N_V})^2 + 2 \frac{C}{N_V} e^{\xi}}} \quad (16)$$

с учетом вырождения газа носителей в вюстите.

Следует отметить, что в формулах (15) и (16)

$$C = \frac{2 n N_0}{V}$$

Далее полагая, что в формуле (7)

$$\zeta e = A' T^{-n} \quad (17)$$

получим выражение для расчета удельной электропроводности вюстита с учетом вырождения газаносителей:

$$\sigma = A' T^n \frac{2C}{(1 + 0,27 \frac{C}{N_V}) + \sqrt{(1 - 0,27 \frac{C}{N_V})^2 + 2 \frac{C}{N_V} e^{\xi}}} \quad (18)$$

Анализ экспериментальных данных по электропроводности, проведенный при помощи уравнения (18), показал, что для всех серий образцов вюстита $n = \frac{3}{2}$ и $A' = 1,983 \cdot 10^{-14} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ град}^{3/2}$, а энергия активации электропроводности \mathcal{E} существенно зависит от состава вюстита. Эта зависимость представлена в таблице № 5.

Таблица № 5

Зависимость энергии активации электропроводности \mathcal{E} от состава вюстита

Серия № 1	Серия № 2	Серия № 3	Серия № 4	Серия № 5	Серия № 6	Серия № 7
0,374 эв	0,337 эв	0,327 эв	0,305 эв	0,305 эв	0,286 эв	0,285 эв

Из таблицы № 5 видно, что ϵ уменьшается по мере увеличения содержания кислорода в вюстите. Результаты расчета значений n , ϵ и A' были подтверждены проверкой на электронной вычислительной машине, проведенной в вычислительном центре МВТУ имени Баумана. На основании полученных значений n , A' и зависимости ϵ от состава была рассчитана электропроводность вюстита. Результаты этого расчета сравниваются с экспериментальными данными на рис. 1. Из рис. 1 видно, что экспериментальные значения электропроводности хорошо укладываются на расчетные кривые.

Из теории явлений переноса в конденсированных фазах следует, что величина A' должна уменьшаться с увеличением содержания кислорода в вюстите. Расчет электропроводности, проведенный с учетом неравновесности функции распределения электронов по энергии, а также с учетом ошибки, вносимой заменой интеграла Ферми приближенной формулой Блэкмора - Эренберга дает основание утверждать, что A' уменьшается с увеличением нестехиометрии вюстита, а отмеченное выше постоянство A' вызвано компенсацией изменения этой величины ошибкой приближения Блэкмора - Эренберга. Последнее позволяет использовать выражение (18) для описания электропроводности вюстита.

При расчете электропроводности полагалось, что эффективная масса носителей равна массе свободного электрона. В формуле (18) значение эффективной массы входит в N_v . Все члены, содержащие N_v в формуле (18), достаточно велики по сравнению с единицей и поэтому коэффициент, учитывающий соотношение между эффективной массой носителей и массой свободного электрона, выносится из-под корня в A' . Так как величина A' в настоящем расчете определялась на основании экспериментальных данных, то это позволяет в данном методе расчета не устанавливать истинного

значения эффективной массы. Проведенный расчет электропроводности вюстита подтверждает правильность принятой физической модели вюстита. Неразличимость ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} также вполне объясняется наличием подвижных дырок в $2p$ - зоне кислорода: непрерывный электронный обмен между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} происходит не непосредственно, а через $2p$ - зону кислорода, а обнаруженное снижение $3d^6$ - уровней железа является мерой косвенного обменного взаимодействия.

Из теории кинетических явлений в полупроводниках, имеющих простейшую зонную структуру, принятую для вюстита, следует, что коэффициент термоэдс

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[\frac{F_1(\eta)}{F_0(\eta)} - \eta \right], \quad (19)$$

где $F_1(\eta)$ и $F_0(\eta)$ соответствующие интегралы Ферми, а $\eta = -\frac{e}{kT}$ - приведенный химический потенциал, значения которого были рассчитаны по формулам (15) и (9). Вычисленные значения коэффициента термоэдс приблизительно на 100 мкв/град больше, нежели полученные экспериментально, по вид расчетных изотерм коэффициента термоэдс вюстита соответствует экспериментально полученным зависимостям.

Несовпадение результатов расчета коэффициента термоэдс по величине вызвано, по-видимому, тем, что при расчете не учитывалась величина эффективной массы носителей. Так как $2p$ - зона в $3d$ - оксидах типа вюстита достигает значительной ширины, то, по всей вероятности, эффективная масса дырок меньше, чем масса свободного электрона. Тогда из (15) следует, что η будет несколько больше, а значения α меньше, так как отношение $\frac{F_1(\eta)}{F_0(\eta)}$ значительно медленнее растет с увеличением η , нежели сама величина η . Но сейчас нет достаточно надежных данных, которые позволили бы судить о величине эффективной массы в оксидах типа FeO_{1+x} .

Проведенные измерения и расчет коэффициента термоэдс вюстита подтверждают, что вюстит является вырожденным дырочным полупроводником с проводимостью в $2p$ - зоне кислородной подрешетки. Вид расчетных и экспериментальных изотерм коэффициента термоэдс вюстита подтверждает также полученную зависимость энергии активации электропроводности от состава вюстита.

В Ы В О Д Ы

1. Изучена зависимость электропроводности вюстита от температуры в интервале $700-1050^{\circ}\text{C}$ и от состава в пределах гомогенности вюстита в указанной температурной области. Установлено, что электропроводность вюстита увеличивается с ростом температуры и с увеличением содержания кислорода.

2. Изучена зависимость коэффициента термоэдс вюстита в тех же интервалах температуры и состава. Во всех случаях, когда вюстит является гомогенным, знак коэффициента термоэдс указывает на дырочный тип проводимости.

3. Измерена диэлектрическая проницаемость вюстита. Для вюстита диэлектрическая проницаемость $\epsilon \approx 11$.

4. Проведен расчет схемы энергетических уровней электронов в вюстите с учетом расщепления $3d$ - орбит в октаэдрическом поле ионов кислорода. Расчет указывает на возможность осуществления проводимости в вюстите дырками в $2p$ - зоне, возникающими при переходе электронов из $2p$ - зоны кислородной подрешетки на $3d^6$ акцепторные уровни железа.

5. Показано, на основании экспериментальных данных по электропроводности и термоэдс, что вюстит является вырожденным дырочным полупроводником. Полученные с учетом вырождения расчет-

ные формулы хорошо описывают экспериментальные данные по электропроводности. Отмечено, что с увеличением содержания кислорода в вюстите уменьшается расстояние между верхним краем 2 р-зоны и $3d^6$ -акцепторными уровнями. Это снижение $3d^6$ -уровней является мерой энергии обменного взаимодействия в системе железо-кислород-железо.

6. Проведен расчет коэффициента термоэдс вюстита. Этот расчет привел лишь к качественному соответствию между экспериментальной и расчетной зависимостью коэффициента термоэдс от состава, но, тем не менее, он подтверждает вид зависимости энергии активации электропроводности от содержания кислорода в вюстите.

7. Анализ расчетных и экспериментальных данных по электропроводности и термоэдс вюстита дает основание полагать, что электронный обмен между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} происходит через ионы кислорода, то есть через 2 р-зону. Так как 2 р-зона имеется в любой оксидной системе, то вышеуказанный электронный обмен имеет место и в металлургических шлаковых расплавах при любой концентрации окислов железа. Последнее позволяет объяснить неразличимость катионов железа не только в вюстите и в расплавах окислов железа, но и в шлаках, содержащих незначительное количество окислов железа.

Материалы диссертации опубликованы в следующих изданиях.

1. Михайлов Г. Г. Кожеуров В. А. Журнал физической химии 39, 775, 1965.

2. Михайлов Г. Г. Сборник научных трудов Челябинского политехнического института № 28, 1965.

Результаты работы доложены на VIII всесоюзной конференции по физико-химическим основам производства стали в г. Москве в 1965 г.; в проблемной лаборатории физики твердого тела Белорусского государственного университета; в Уральском институте металлургии в г. Свердловске.

Подписано к печати 24.I.1966 г. Формат бумаги 84x108/32. Объем 0,825 л. л. Тираж 150. ФБ09166.

Обл. тип. Челяб. обл. упр. по печати, г. Челябинск, ул. Творческая, 127. Заказ 351.