## ЕЩЕ РАЗ О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРИ-ЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ПРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПРОБОЕ

А. А. ВОРОБЬЕВ и Е. К. ЗАВАДОВСКАЯ

Исследованиями советских ученых—акад. Семенова, акад. Иоффе, акад. Фока, чл.-корр. АН СССР Вула, чл.-корр. АН СССР Александрова [1] и других были разработаны основные представления о пробое диэлектриков в электрическом поле. Установлены две формы пробоя-тепловая и электрическая. Для тепловой формы пробоя твердых диэлектриков является характерным экспоненциальное уменьшение величины электрической прочности с возрастанием температуры. Для электрической формы пробоя характерным является независимость величины электрической прочности от температуры в практически интересном интервале температур. Эти основные представления о пробое диэлектриков в прошлом подвергались неоднократной критике зарубежных ученых (Мун и Нордкросс [2], Хиппель [3] и другие).

Значение электрической прочности диэлектриков, высчитанное по теории электрического пробоя диэлектриков Хиппеля, Фрёлиха, Зинер, получается приблизительно одинаковое. Температурная зависимость электрической прочности, даваемая различными теориями, получается различной. Поэтому казалось возможным установить справедливость теории пробоя диэлектриков, изучая температурную зависимость электрической прочности.

В настоящее время вновь поднят вопрос о температурной зависимости электрической прочности при электрическом пробое твёрдых диэлектриков. В большом числе работ Фрёлиха [4], Уайтхэда [5], Хиппеля и других теоретически доказывается зависимость электрической прочности при электрической форме пробоя от температуры. В связи с этим кажется интересным вновь рассмотреть этот вопрос, так как накопленные материалы экспериментальных исследований, представляющие объективную ценность, неправильно истолковываются.

Нами показано, что между величиной электрической прочности и энер-

гией решётки имеется линейная зависимость [6].

Температура мало влияет на величину энергии кристаллической решётки 171. В соответствии с таким малым изменением энергии решётки следует ожидать, что изменение электрической прочности диэлектрика при изменении температуры также будет небольшим. Показано [8], что величину электрической прочности диэлектрика можно вычислить из условия минимума подвижности электронов. Учитывая столкновения электрона с колебаниями решетки, получена формула для вычисления величины электрической прочности в виде:

$$L_{np} = \frac{U_0 V \overline{m} V_{36}}{e \cdot a_0 V \overline{k} T},$$

где  $U_0$  — величины потенциального барьера для электронов в диэлектрике, m и e — масса и заряд электрона,

 $a_0$  — постоянная решётки,

 $V_{36}$  -- скорость звука в диэлектрике.

Исследования показывают, что величина  $V_{3\theta}/V\bar{T}$  с повышением температуры медленно уменьшается.

Известно, что измеренная электрическая прочность значительно изменяется от образца к образцу. Поэтому вряд ли можно экспериментально установить небольшое её изменение при изменении температуры.

Мы полагаем, что в области электрической формы пробоя величина электрической прочности не должна значительно зависеть от температуры.

В теории пробоя Фрёлиха [4] существенную роль играет критическая температура  $T_k$ , при которой вещество из кристаллического состояния переходит в аморфное. Электрическая прочность диэлектриков различно зависит от температуры. При температуре ниже  $T_k$ , электрическая прочность диэлектрика с ростом температуры должна увеличиваться согласно условию:

$$E(T) = E(0) \left[ 1 + 2(e^{h\nu/kT} - 1)^{-1} \right]^{1/2}, \tag{1}$$

где E(T) — электрическая прочность при температуре T, а  $\nu$  — частота остаточного излучения.

Электрическая прочность  $E_{np} \sim (\varepsilon - \varepsilon_0)$ , где  $(\varepsilon - \varepsilon_0)$ — величина ионной поляризации за счет смещения ионов, как целого, которая мало зависит от температуры. В некотором интервале температур изменения диэлектрического коэффициента могут быть значительными для диэлектриков с дипольной структурой. Выше температуры  $T_k$ , когда вещество становится аморфным, Фрёлих дает для описания изменения его электрической прочности условие

$$ln E = const + \frac{\Delta_H W}{2kT} ,$$
(2)

где  $\Delta_{n}W$  — средняя разность энергий, требуемая для перевода электронов, находящихся на возбужденных уровнях неоднородностей в зону проводимости.

Нарушение кристаллической структуры понижает  $T_k$ . Вместе с тем, нарушение структуры, уменьшая длину свободного пробега, должно увеличивать электрическую прочность диэлектрика. Это явление наблюдается в твёрдых растворах неорганических и органических диэлектриков, например, в хлорированном полиэтилене.

По теории ударной ионизации Франца [5], учитывающей столкновения электронов с акустическими колебаниями решётки, получается формула

$$E_{n\rho} = \frac{30}{a_0^3} \cdot \frac{30}{A} \cdot \frac{4.10^5}{V_{38}} \sqrt{\frac{T}{300}} , \qquad (3)$$

где A — атомный вес, T — температура в  ${}^{\circ}K$ ,  $V_{38}$  — скорость звука в  $cm/ce\kappa$ . Эта формула выведена для области не слишком низких температур. Для двухатомных ионных решёток A принимает значение

$$A = \frac{2}{\frac{1}{A_1} + \frac{1}{A_2}}$$
.

Для каменной соли при комнатной температуре, при  $T=300^{\circ}K$ , когда  $V_{ss}=4.10^{\circ}~cm^{\circ}ce\kappa$ , формула (3) принимает вид

$$E_{np} = 30 \ a_0^{-3}$$
.

По теории ударной ионизации, учитывающей столкновения электронов с оптическими колебаниями, развитой Колленом [5], зависимость электрической прочности от температуры получается сложной. В области низких температур электрическая прочность щелочногалоидных соединений с по-

вышением температуры должна расти линейно со скоростью, примерно, 1 кв/см градус.

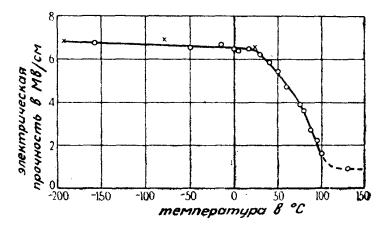
По теории электростатической ионизации полем Зинера [5] электрическая прочность диэлектрика может быть представлена формулой:

$$E_{np}=0,1\frac{a_0(\Delta W)^2}{n},$$

тде  $E_{np}$  в Ms/cM,  $\Delta W$ —ширина запрещенного промежутка энергии в энергетическом спектре кристалла, преодолеваемого с помощью туннельного эффекта. Она выражена в электронвольтах,  $a_0$ —постоянная решётки в ангстремах и n—порядковое число для электронных волн перед оставлением связанного состояния, то есть число длин электронных волн, которое укладывается на длине  $2a_0$ .

По этой формуле электрическая прочность не зависит от температуры. Оуксом подробно изучена электрическая прочность некоторых синтетических полимеров: полиэтилена, полистирола, полиизобутилена, полиметил-метакрилата, хлорированного полиэтилена и оксидированного полиэтилена в интервале температур от—200 до 110°Ц. Оказалось, что при низких температурах электрическая прочность неполярных полимеров полиэтилена, полистирола и полиизобутилена сохраняет почти неизменное значение. Выше некоторой определённой температуры электрическая прочность быстро падает с повышением температуры. Для полиэтилена эта температура составляет около 40°Ц, для полистирола—около 90°Ц и для полиизобутилена—около 50°Ц.

Электрическая прочность полярного полимера полиметил-метакрилата при низких температурах значительно выше, чем прочность неполярных полимеров и падает с возрастанием температуры. Наблюдается увеличение скорости изменения электрической прочности с изменением температуры в области выше 20°Ц. Слабое хлорирование полиэтилена приводит к увеличению его электрической прочности при низкой температуре и уменьшению её



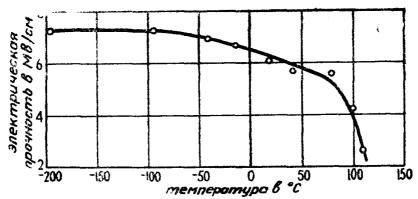
Фиг. 1. Зависимость электрической прочности полиэтилена от температуры по данным Оукс'а (0) и Аустена и Пельцера (X).

при высоких температурах. При низких температурах электрическая прочность оксидированного полиэтилена больше, чем электрическая прочность не оксидированного полиэтилена.

На фиг. 1 представлено изменение электрической прочности полиэтилена в температурном интервале —196 до 130°Ц. Средний молекулярный вес полиэтилена составлял 15000. Измерения производились на образцах с полусферическими лунками, которые образовывались путём прессования при

температуре 120—170°Ц. Измерения производились на образцах с толщиной дна 0,001—0,02 *см*. Электроды применялись из акводага. Пробой производился на постоянном напряжении. Температура поддерживалась в течение опыта постоянной с точностью до 0,5°Ц.

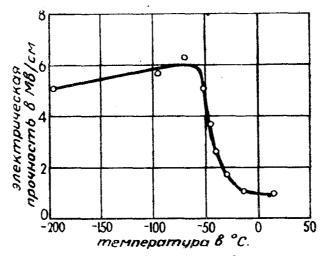
Результаты, представленные на фиг. 1, показывают, что электрическая прочность полиэтилена почти не зависит от температуры в значительном интервале. Этот результат противоречит теории Фрёлиха. Понижение прочности при температуре выше 30°Ц связано с протеканием теплового пробоя.



Фиг. 2. Зависимость электрической прочности полистирола от температуры (Оукс).

Аналогичный ход наблюдается для полистирола (фиг. 2) со средним молекулярным весом около 100000.

На фиг. 3 представлена зависимость от температуры электрической прочности для полиизобутилена. В области низких температур наблюдается за-



Фиг. 3. Зависимость электрической прочности от температуры для полиизобутилена по Оукс'у.

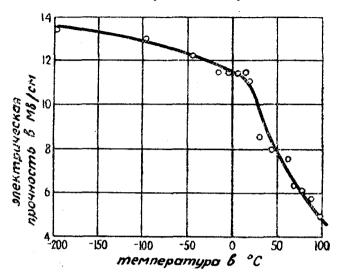
метное снижение прочности, находящееся в противоречии с теорией Фрёлиха, даваемой формулой (2).

На фиг. 4 представлена температурная зависимость электрической прочности для полиметилметакрилата (плексигласа) со средним молекулярным весом, примерно, 800000. Обращает внимание весьма высокая электрическая прочность ~ 10<sup>7</sup> в/см этого полярного полимера в области низких температур. Хлорированием полиэтилена при различных условиях приготовляют термопластические полимеры. Увеличение содержания хлора приво-

дит к изменениям механических свойств материала при комнатной темпе-

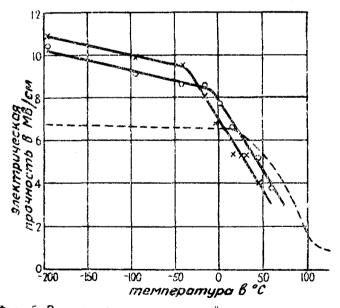
ратуре от каучукообразного состояния до стекловидного.

На фиг. 5 изображена зависимость электрической прочности от температуры для различно хлорированного полиэтилена. Увеличение в полиэтилене содержания атомов хлора, имеющих большое сродство к электрону, сопровождается повышением электрической прочности материала [9].



Фиг. 4. Зависимость электрической прочности полиметил-метакрилат (плексиглас) от температуры.

Таким образом, для высокополимеризованных синтетических диэлектри-ков наблюдаются различные виды зависимости электрической прочности от температуры. В области низких температур электрическая прочность поли-



Фиг. 5. Зависимость электрической прочности от температуры хлорированного полиэтилена 00 8% хлора холодное хлорирование, X-X-X-8% хлора—горячее хлорирование, --- полиэтилен с фиг. 1.

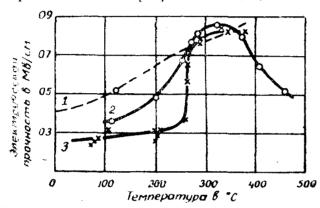
меров с изменением температуры может сохранять неизменное значение, может уменьшаться, может и увеличиваться.

Следует также заметить, что специальные исследования образцов полиэтилена рентгеновскими лучами при температурах 96, 20 и 45°Ц показали

их кристаллическую структуру.

Наблюдалось повышение электрической прочности твёрдых растворов щёлочно-галоидных солей, например, системы NaCl + AgCl [10]. Величина частоты остаточного излучения  $v_{ocm}$  для всех диэлектриков велика и мало изменяется с температурой. Для щёлочно-галоидных солей относительно меньше, чем для других диэлектриков, и для них же  $T_{\kappa}$  лежит в области экспериментально доступных низких температур.

По Фрёлиху [1] для кристаллов щёлочно-галоидных солей в области низких температур следует ожидать увеличения электрической прочности с температурой. Такие явления экспериментально наблюдались. На фиг. 6 показано изменение величины электрической прочности с температурой для кристаллов *КВг* [11]. Как видно, с понижением температуры ниже 300°К



Фиг. 6. Зависимость электрической прочности от температуры для кристаллов КВг, 1—вычисленная по теории Фрёлиха, 2—измеренная Бюэль и Хиппелем и 3—измеренная Аустеном и Уайт-

электрическая прочность *КВг* значительно уменьшается. Понижение электрической прочности наблюдается и при повышении температуры выше 370°К. Оно, вероятно, связано с тепловым пробоем.

Опыты Бюэля и Хиппеля [11] КВг и Аустена и Уайтхеда в области от 200 до 300°К показали большое увеличение электрической прочности с повышением температуры. Это возрастание электрической прочности отличается от того, которое требуется теорией ударной ионизации, но

всё же рассматривалось как качественное подтверждение тео-

рии.

Эти данные находятся в противоречии с измерениями Вальтера и Инге [11], которые в 1931 г. для каменной соли получили независимость пробивного напряжения от температуры в широком интервале температур.

Возрастающая температурная зависимость электрической прочности, казалось, подтверждает справедливость теории ударной ионизации и неправильность теории электростатической ионизации. К тому же величина электрической прочности, вычисляемая по теории электростатической ионизации Зинера, получалась слишком большой. Последующие измерения температурной зависимости электрической прочности *КВг*, произведенные Хиппелем и Алжером [11], показали, что результаты измерений значительно зависят от формы электрического поля, способа нанесения электродов и длительности действия напряжения.

Наблюдаемое изменение температурной зависимости электрической прочности KBr с изменением указанных выше условий хорошо объяснено с учётом образования и рассасывания объёмного заряда в диэлектрике. Измерение температурной зависимости электрической прочности KBr при действии импульсного напряжения, длительностью  $\sim 10^{-6}~ce\kappa$  показало, что имеет место слабая линейная зависимость между этими величинами, составляющая  $0.4~\kappa B/cm$  град. Это в два раза ниже, чем получается по теории Коллена.

Учитывая значительный научный интерес температурной зависимости электрической прочности, следовало бы провести новые измерения с учётом всех методических замечаний по поводу проведённых измерений.

В своих опытах мы также наблюдали резкое понижение электрической прочности каменной соли и кристаллов хлористого калия в области низких температур. Пробой производился в дьюаровском сосуде при охлаждении образцов жидким воздухом или в трансформаторном масле, бензине и других средах при охлаждении в криостате жидким воздухом.

В одних опытах образцы были с лунками. Электроды наносились на них путём испарения металла в вакууме. В других опытах образцы брались в виде пластин различной толщины, которые помещались между плоским и полусферическими электродами.

В наших опытах при низких температурах наблюдался весьма большой разброс измеренных значений пробивных напряжений. Однако с понижением температуры пробивное напряжение образцов значительно уменьшалось. Иногда при низких температурах наблюдались значения электрической прочности такие же, как и при компатной температуре. Это навело нас на мысль, что понижение пробивного напряжения, наблюдаемое в наших опытах, связано с растрескиванием кристаллов вследствие неравномерного изменения их размеров по различным кристаллографическим направлениям при понижении температуры.

Принятые меры, с целью сделать охлаждение образцов более равномерным, для чего была изменена скорость охлаждения, не изменили результатов опытов. Для проверки существования в образцах необратимых изменений после охлаждения, образцы охлаждались до низкой температуры, затем их температура медленно поднималась до комнатной. Пробивное напряжение таких образцов, предварительно охлаждённых, а затем пробитых при комнатной температуре, как правило, также получалось низким. Эти опыты показывают, что понижение пробивной прочности образцов после охлаждения до низкой температуры вызывается необратимыми изменениями в кристаллах в процессе их охлаждения и затем нагревания. Такими изменениями могут быть микронарушения структуры и растрескивание. Эти явления и их влияние на электрическую прочность были изучены нами. Было показано, что внутренняя пористость значительно понижает величину пробивного напряжения.

С изложенной точки зрения электрическая прочность диэлектриков с плохой термической устойчивостью с понижением температуры может уменьшаться в результате нарушения их сплошности. Диэлектрики, механически более устойчивые при колебании температуры, с понижением температуры не должны обнаруживать уменьшения электрической прочности.

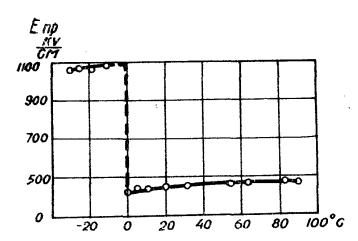
В приводимых ниже графиках, заимствованных из работ различных учёных, мы имеем подтверждение высказанной точки зрения.

На фиг. 7 приведена зависимость электрической прочности от температуры для льда по данным Приходько [12].

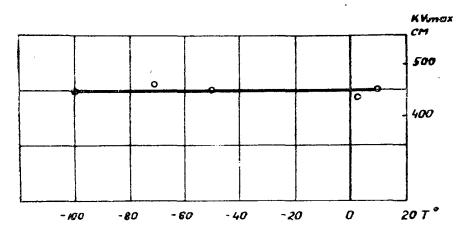
Опыты по изучению зависимости величины электрической прочности от температуры для фарфора (фиг. 8), им же проведенные, показали, что прочность фарфора сохраняется постоянной. Неоднородный диэлектрик фарфор имеет значительную пористость и хорошую температурную устойчивость, поэтому для него не обнаруживается зависимость электрической прочности от температуры даже для многих циклов охлаждения и нагревания.

На фиг. 9 представлена зависимость электрической прочности от температуры для слюды: мусковита и флогопита.

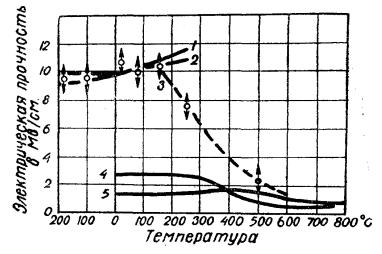
Как следует из этих данных [13], в области низких температур электрическая прочность сохраняет постоянное значение. В области высоких температур (480°К) наблюдается понижение электрической прочности, связанное с тепловым пробоем.



Фыг. 7. Зависимость величины электрической прочности от температуры для льда и воды на импульсах (по Приходько).



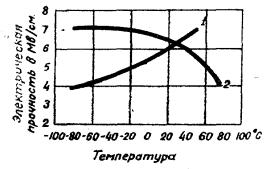
Фиг. 8. Зависимость величины электрической прочности от теммературы для фарфора (по Приходько).



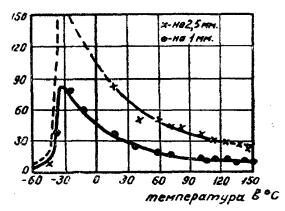
Фиг. 9. Зависимость величины электрической прочности от температуры для слюды: 1—вычисленная для  $\lambda_{ocm} = 20~\mu$ ; вычисленная для  $\lambda_{ocm} = 10~\mu$ ; 3—для мусковита, 4—для флогопита.

На фиг. 10 представлена зависимость электрической прочности от температуры [5], 1—для кристаллического кварца и 2—для плавленного кварца. С понижением температуры наблюдается заметное уменьшение электрической прочности кристаллического кварца. Для плавленного кварца такой зависимости не наблюдается. Известно, что плавленный кварц обладает малым коэффициентом теплового расширения и большой температурной устойчивостью.

На фиг. 11 представлена зависимость электрической прочности от температуры для компаунда Э—3 по данным Воробьёва и Снегирёва [7]. Область резкого падения электрической прочности соответствует растрескиванию материала. Температура растрескивания компаунда в этой области



1. Кристаплический кварц 2. Плавпеный кварц.



Фиг. 11. Зависимость электрической прочности от температуры для компаунда

Фиг. 10. Зависимость величины электрической прочности от температуры для 1—кристаллического кварца, 2—для плавленного кварца.

определялась специальными опытами. Проводились исследования по изучению свойств электрических аппаратов и изолирующих материалов при низких температурах. Были разработаны методы охлаждения, криостатирования и изучения свойств материалов и аппаратов в больших и малых объёмах. Результаты этих исследований были опубликованы [14].

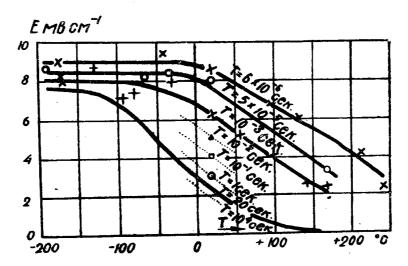
Для некоторых вязких материалов, например, вязких компаундов, трансформаторного масла, резины, пропитанной бумаги и друг. наблюдалось увеличение электрической прочности при понижении температуры.

Наши теоретические представления о пробое твёрдых диэлектриков, экспериментальные исследования, а также анализ результатов исследований, полученных другими авторами, позволяют сделать вывод, что величина электрической прочности кристаллических диэлектриков заметно не зависит от температуры. Разрабатываемая советскими исследователями точка зрения, что электрическая прочность при электрической форме пробоя не зависит от температуры, неоднократно отрицалась заграничными учёными. Новые исследования иностранных авторов и сейчас приводят как доказательство правильности теории Фрёлиха. Нам кажется, что эти результаты объясняются более просто и убедительно, если учесть вторичные явления, возникающие в диэлектрике при низких температурах.

Геллер [15], разрабатывавший кинетикостатистическую теорию электрического пробоя в неполярных кристаллах, пришёл к выводу, что при температуре, ниже характеристической температуры (температура Дебая)  $\Theta^{\circ} = \frac{h v_{ocm}}{k}$ , не должно быть заметно зависимости от температуры. Для алмаза, например, это должно иметь место вплоть до комнатных температур.

Келлер [16] опубликовал результаты исследований электрической прочности стёкол в широкой области температур. Для исключения теплового пробоя опыты проводились с тонкими образцами толщиной до 50 микрон. Длительность действия напряжения изменялась от  $6.10^{-6}$  до  $20~ce\kappa$ . Опыты показали, что при исключении нагревания образца током, текущим через диэлектрик, электрическая прочность стёкол в некоторой области не зависит от температуры.

На фиг. 12 представлена зависимость электрической прочности стёкол от температуры при различной длительности действия напряжения.



Фиг. 12. Зависимость электрической прочности стекла от температуры при различной длительности действия напряжения (по Келлеру)

Таким образом, мы приходим к выводу, что в практически интересной области температур, где имеет место электрический пробой, величина электрической прочности, вероятно, слабо зависит от температуры. Иногда наблюдаемая зависимость электрической прочности от температуры объясняется необратимыми изменениями в диэлектрике, например, нарушением сплошности материала или другими вторичными явлениями.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1. Физика диэлектриков. ГТТИ, 1932.
- 2. ВальтериИнге. ЖТФ. 8, 749, 1932.
- Moon and Norcross IAIEE. Jan. 1930.

- 3. A. Hippel Appl. Phys. 8, 815, 1937.

  Rc Buehl and A. Hippel Phys. Rev. 56, 941, 1939,

  4. H. Fröhlich. Proc. Roy. Soc. A 160, 230, 1937.

  5. S. Witehead. Dielectric Grandow of Solids, Oxford, Clarendon Press, 1951.
- W. Franz. Zs, f. Phys 113, 607, 1939. H. B. Callen Phys. Rev. 76, 1394, 1949.
- C. Zener Proc. Roy, Soc. A, 145, 523, 1934.
  6. А. А. Воробьеви Е. К. Завадовская. ДАН, XXXI, 375, 1951.
- 7. А. А. Воробьев. Известия Тоуского политехнического института, 29, 169, 1941. 8. Е. К. Завадовская. ДАН, XXXII, 565, 1952;
- А. А. Воробьев и Е. К. Завадовская (в этом номере).
- 9. W. g. Oakes. Proc. I.E.E. 96, 36, 1948.
  10. A. Hippel. Zs. f. Phys. 68, 309, 1931; 75, 145, 1932; 88, 358, 1934.
  11. A. E. W. Austen and S. Witehead. Proc. Roy. Soc. A. 176, 33, 1940.
- R. C. B u e h l and A. Hippel. Phys. Rev. 56, 941, 1939. A. H i p p e l and R. S. Alger Phys. Rev. 75, 127, 1949.
- 12. Н. А. Приходько. Труды Сибирского физико-технического института 6, 114,
  - 13. Chakkett and. Thomas. I.I.E.E. 88, 295, 1941.
- 14. Е. К. Завадовская. Труды Сибирского физико-технического института, 6, 120, 1942; 6, 8, 1942.
  - 15. Heller. Phys. Rev. 84, 1131, 1951.
  - 16. K. I. Keller. Physica 14, 15, 1949.