

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ НА ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЕ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИХ

А. А. ВОРОБЬЕВ, К. А. ВОДОПЬЯНОВ

Диэлектрические потери в твердых диэлектриках теоретически объясняют как результат процессов, обусловленных главным образом примесями и нарушениями однородности структуры. Структура самого диэлектрика в теории потерь или совсем не учитывается или учитывается как второстепенный фактор.

Объясняют потери в диэлектриках, учитывая явления высоковольтной поляризации, связанной также с нарушениями структуры и примесями.

Такое построение теории потерь, вероятно, является правильным при описании явлений в поликристаллических и аморфных диэлектриках с их сложной и нарушенной структурой. Вряд ли такой подход будет правильным при рассмотрении явления потерь в твердых кристаллических диэлектриках с малым числом дефектов в кристаллической решетке.

Представляет интерес учет влияния структурных элементов кристаллической решетки и физико-химических характеристик вещества на величину угла диэлектрических потерь.

Опыты А. К. Красина [1] не обнаружили влияния электронов проводимости на величину диэлектрической проницаемости.

Опыты М. А. Кривова [2] обнаружили увеличение потерь при фотопроводимости рентгенизованной каменной соли только на 30—35%.

Таким образом, следует считать, что потери в твердых диэлектриках существенно связаны с движением ионов в них и с ионной структурой диэлектрика. В таблице 1 приводятся некоторые физико-химические характеристики кристаллов щелочно-галогидных солей.

Из таблицы 1 видно, что диэлектрическая проницаемость ϵ значительно выше оптической составляющей $\epsilon_{\sim}$. Следовательно, в щелочно-галогидных кристаллах наряду с электронной поляризацией существенную роль играет ионная.

Как видно из таблицы, $\epsilon_{\sim}$ меняется закономерно с изменением радиуса иона. Это объясняется тем, что $\epsilon_{\sim}$ определяется размером радиуса иона и электронной поляризуемостью.

Общая диэлектрическая проницаемость ϵ при переменном катионе и постоянном анионе, как правило, уменьшается с возрастанием радиуса катиона. При постоянном катионе и переменном анионе не наблюдается какого-либо закономерного изменения ϵ .

Ионная поляризация растет с уменьшением радиуса катиона при постоянном анионе и также растет с уменьшением радиуса аниона при постоянном катионе. Так как ϵ определяется электронной и ионной составляющими поляризации, то отсутствие в некоторых случаях закономерного изменения ϵ , повидимому, обусловлено тем, что иногда электронная составляющая играет большую роль, чем ионная.

Одной из важнейших характеристик диэлектрического кристалла является зависимость его электропроводности от температуры. Эксперимен-

тально измеренная электропроводность σ ионных кристаллов описывается двухчленной формулой:

$$\sigma = A_1 l^{-1} \exp\left(-\frac{U_1}{kT}\right) + A_2 l^{-1} \exp\left(-\frac{U_2}{kT}\right),$$

где U_1 и U_2 —энергии активации.

Лефельд [3] считает, что при низких температурах σ кристаллов обусловлена ионами примеси, а при высоких—диссоциированными ионами решетки. Энергия активации U_2 ионов примеси меньше чем U_1 —ионов основной решетки.

Таблица 1

Название веще- ства	Электрические свойства						Физико-химические данные						
	поляризация			проводимость		Электрич. прочн. $\frac{МВ}{см}$	Радиус иона $\text{\AA}$		постоянная решетки $\text{\AA}$	энергия решетки $\frac{ккал}{моль}$	теплота образования тверд. соедин. $\frac{ккал}{моль}$	теплота сублимации $\frac{ккал}{моль}$	температура плавления $^{\circ}К$
	ϵ	$\epsilon = n^2$	ионная $\frac{\epsilon - n^2}{\epsilon - 1} 10^3$	энергия активации эл. вольт									
				высо-ко-тем-пер. U_1	низко-тем-пер. U_2								
LiF	9,27	1,92	888	2,20	0,91	3,1	0,78	1,33	2,00	240,0	144	63,0	1143
NaF	6,00	1,74	852	2,25	1,20	2,4	0,98	"	2,31	215,1	111	72,0	1265
KF	6,05	1,85	832	2,35	0,91	1,8	1,33	"	2,67	190,4	109	50,2	1153
RbF	5,01	1,93	816	—	—	—	1,49	"	—	—	108	53,4	1033
LiCl	11,05	2,75	837	1,65	0,58	—	0,78	1,81	—	193,0	97,1	47,0	887
NaCl	5,62	2,25	730	2,16	0,89	1,5	0,98	"	2,81	180,4	98,4	57,1	1073
KCl	4,68	2,13	695	2,06	0,88	1,0	1,33	"	3,14	164,4	103,6	52,0	1063
RbCl	5,20	2,19	714	2,12	1,35	0,7	1,49	"	3,26	158,0	105,0	51,5	988
LiBr	12,10	3,16	805	—	—	—	0,78	1,96	—	183,0	—	—	820
NaBr	5,99	2,62	681	1,90	0,86	1,0	0,98	"	2,98	171,7	86,73	53,8	1028
KBr	4,78	2,33	643	1,97	0,74	0,70	1,33	"	3,29	157,8	94,07	50,0	1003
RbBr	4,70	2,33	638	2,03	0,97	0,63	1,49	"	3,48	152,5	95,83	50,8	955
LiI	11,03	3,80	720	—	—	—	0,78	2,20	—	—	71,3	42,0	719
NaI	6,60	2,91	658	1,23	—	0,80	0,98	"	3,22	160,8	76,5	50,4	924
KI	5,00	2,69	580	1,77	1,0	0,57	0,33	"	3,52	149,0	85,2	48,9	996
RbI	4,81	2,63	570	—	—	0,49	1,49	"	3,66	144,2	87,5	49,8	915

Академик А. Ф. Иоффе [4] считает, что электропроводность кристаллов как при низких, так и при высоких температурах обусловлена ионами самой решетки. При низких температурах носителями тока являются ионы металла, а при высоких и ионами металла и, преимущественно, галоида.

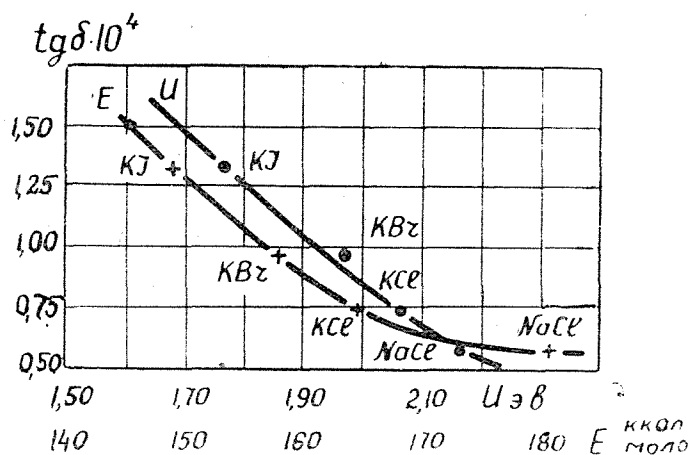
Из таблицы следует, что для щелочно-галоидных кристаллов энергии активации U_1 и U_2 уменьшаются с возрастанием радиуса аниона при постоянном радиусе катиона. Это указывает на непосредственную связь проводимости ионных кристаллов с энергией закрепления ионов в узлах решетки. Ионы примеси в данном случае играют второстепенную роль.

Один из авторов этой статьи совместно с Е. К. Завадовской [5] предложили физическое объяснение электрической формы пробоя щелочно-галоидных кристаллов. Было высказано предположение, что ответственным фактором при электрическом пробое ионного кристалла является энергия связи между его структурными элементами. Установлено [6], что электрическая прочность соединения возрастает с увеличением теплоты образования и теплоты сублимации, то есть с повышением химической устойчивости соединения. Связь электрической прочности диэлектрического кристалла с его физико-химическими характеристиками (таблица) имеет важное

значение для выяснения механизма явлений, происходящих в кристаллах, находящихся в электрическом поле.

До последнего времени было получено надежных значений угла потерь в щелочно-галогидных кристаллах, главным образом из-за отсутствия совершенных методов измерения малых углов потерь. Между тем установление связи между углом потерь и физико-химическими свойствами в щелочно-галогидных кристаллах имеет важное значение для физического обоснования механизма диэлектрических потерь не только в ионных кристаллах, но и в большой группе твердых неорганических диэлектриков, имеющих большое практическое значение. Такую связь удалось установить нам для некоторых ионных кристаллов, благодаря использованию более точной методики измерения $\text{tg}\delta$, разработанной одним из нас [7].

На фиг. 1—3 приведены результаты измерений $\text{tg}\delta$ для кристаллов NaCl, KCl, KBr и KI на частоте 10^6 герц, произведенных одним из авторов. Построена зависимость $\text{tg}\delta$ от энергии активации, энергии решетки, постоянной решетки, теплоты образования и теплоты сублимации для кристаллов щелочно-галогидных солей.



Фиг. 1. U —энергия активации, E —энергия решетки

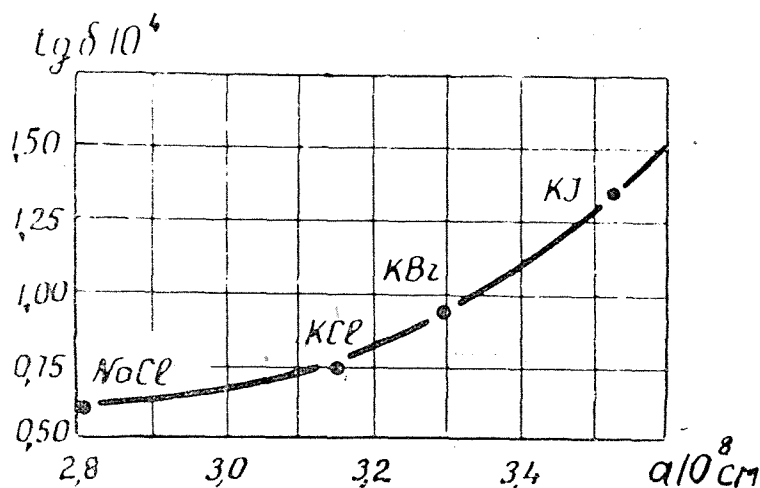
Из фиг. 1 следует, что $\text{tg}\delta$ связан с потенциальным барьером, разделяющим частицы решетки. С увеличением энергии активации $\text{tg}\delta$ уменьшается. Величина потенциального барьера зависит от энергии решетки, поэтому естественно ожидать, что с увеличением энергии решетки $\text{tg}\delta$ должен уменьшаться. Экспериментально это подтверждается (фиг. 1). С другой стороны, энергия решетки является функцией расстояния между частицами, то есть постоянной решетки. С увеличением постоянной решетки энергия решетки уменьшается, следовательно, величина $\text{tg}\delta$ должна увеличиваться. Это находится в соответствии с нашими опытными данными (фиг. 2).

Из фиг. 3 видно, что $\text{tg}\delta$ кристаллов уменьшается с увеличением теплоты образования и теплоты сублимации.

На основании полученных зависимостей можно заключить, что диэлектрические потери щелочно-галогидных кристаллов обусловлены химическим составом и прочностью химического соединения, то есть угол потерь является характеристикой основного вещества и его структуры, а примеси играют второстепенную роль.

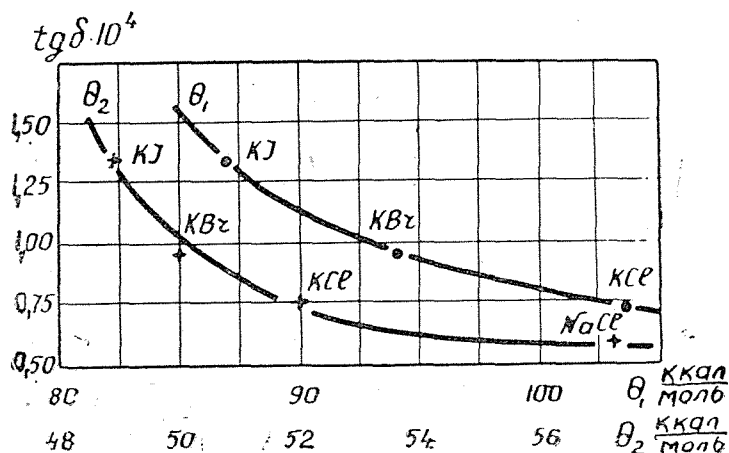
Механизм диэлектрических потерь в ионных кристаллах представляется нам следующим образом. Под влиянием внешнего воздействия (электри-

ческого, теплового и др.) в кристалле происходит увеличение числа слабо связанных ионов, имеющих различную энергию активации. Сравнительно небольшое число ионов, обладающих большей энергией активации, под влиянием электрического поля в кристалле будет совершать поступательное движение, создавая сквозной ток проводимости. Большая часть ионов, имеющих меньшую энергию активации, под действием переменного



Фиг. 2. Постоянная решетки

электрического поля будет совершать возвратно-поступательное перемещение в ограниченном объеме, обуславливая диэлектрические потери релаксационного характера. Чем меньше энергия решетки, тем больше будет слабо связанных ионов, обуславливающих релаксационные диэлектрические потери.

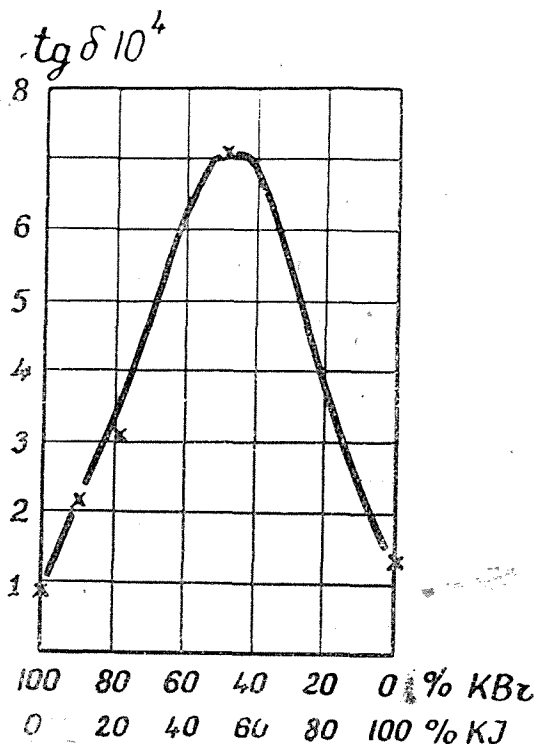


Фиг. 3. Θ_1 —теплота образования твердого соединения.
 Θ_2 —теплота сублимации

Смешанные кристаллы, состоящие из компонентов, имеющих разные постоянные кристаллических решеток, имеют разрыхленную структуру. Это облегчает тепловую диссоциацию ионов и обуславливает увеличение $\text{tg } \delta$.

Были исследованы диэлектрические потери системы твердых растворов изоморфных кристаллов KI—KBr. Смешанные кристаллы систе-

мы KI—KBr во всех точках диаграммы состояния представляют собой твердые растворы с температурой плавления более низкой, чем температуры плавления их составляющих компонент. Следовательно, у этих кристаллов химическая устойчивость, энергия решетки и теплота образования должны иметь меньшие значения, чем у решеток компонент. Это, в свою очередь, должно повысить угол потерь. На фиг. 4 показано, что $\operatorname{tg} \delta$ у смешанных кристаллов системы KI—KBr на частоте 10^6 герц действительно больше, чем у его составляющих.



Фиг. 4

Найденная связь между электрическими свойствами диэлектрического кристалла с его физико-химическими данными должна облегчить поиски новых диэлектриков, обладающих высокими электрическими свойствами.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Красин А. К. ДАН, 2, № 6 (1934).
2. Кривов М. А. Тр. СИБФТИ, 28, 347 (1949).
3. Lehfeldt W. z. f. Phys. 85, 717 (1939).
4. Физика диэлектриков. ГТИ, 1932, Кобеко П. П. Аморфные вещества, (1952).
5. Воробьев А. А. и Завадовская Е. К. ДАН, 81, № 3 (1951); ДАН, 82, № 4 (1952); Известия Томского политехнического института т. 73, 3 (1952).
6. Воробьев А. А. и Завадовская Е. К. Известия Томского политехнического института т. 71, 3 (1952).
7. Водопьянов К. А. и Ивлев В. Ф. ЖТФ, 8, 1521 (1938).