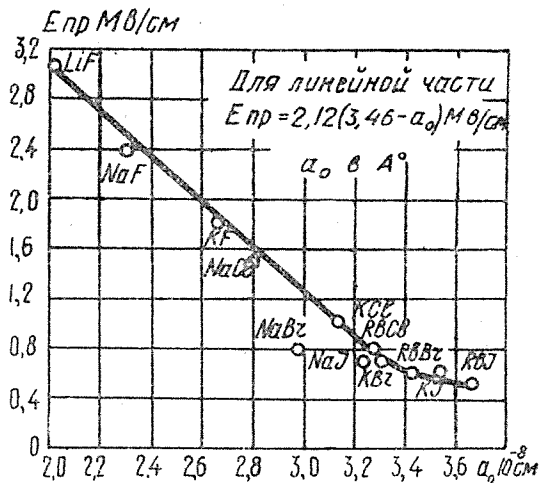


## ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ДИЭЛЕКТРИКОВ И ПОСТОЯННАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Е. К. ЗАВАДОВСКАЯ

На фиг. 1 представлена зависимость электрической прочности кристаллов щелочно-галогидных солей от величины постоянной решетки по экспериментальным определениям. Обращает внимание наличие простой зависимости между этими величинами.



Фиг. 1. Зависимость электрической прочности кристаллов щелочно-галогидных солей от величины постоянной решетки.

Нами теоретически было показано, что электрическая прочность диэлектрика должна расти с уменьшением расстояния между образующими его частицами [1]. Это и наблюдается в данном случае.

Для линейной части зависимости, представленной на фиг. 1, удовлетворяется условие:

$$E_{пр} = 2,12 (3,46 - a_0),$$

где

$$E_{пр} \text{ в } \frac{\text{Мв}}{\text{см}} \text{ и } a_0 \text{ в ангстремах.}$$

На фиг. 2 изображена зависимость электрической прочности от величины обратной постоянной решетки  $a_0^{-1}$ . 75% точек хорошо ложатся на прямую линию, описываемую уравнением  $E_{пр} = 11,8 (a_0^{-1} - 0,232) \text{ Мв/см}$ .

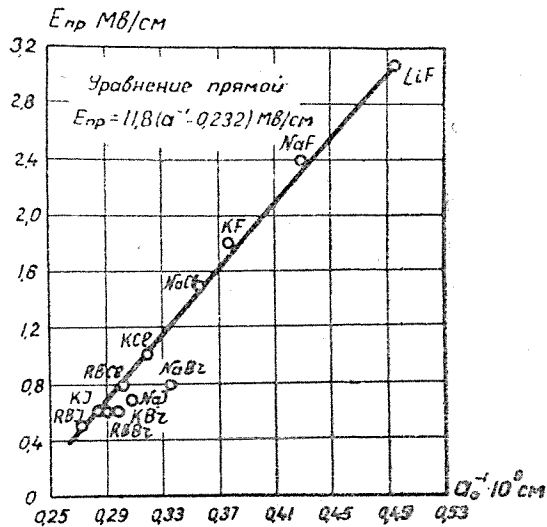
Отклонения от линейной зависимости имеют место при больших значениях постоянной решетки, когда значительно возрастают поляризационные явления и уменьшается связь электрона с ионами. Нами было также

показано, что электрическая прочность диэлектриков уменьшается с увеличением радиусов ионов, образующих его кристаллическую решетку [2].

В теории кристаллической решетки предполагают, что ионы, образующие кристаллическую решетку, представляют собой твердые шары определенного радиуса, сферы которых касаются друг друга.

Постоянная решетки в этом случае определяется как сумма ионных радиусов. Это предположение по чисто геометрическим соображениям не может быть правильным при очень большой разнице в размерах обоих ионов.

Радиусы ионов элементов в таблице Менделеева периодически изменяются. При заданном числе электронов радиус иона быстро уменьшается по мере возрастания заряда ядра. Это является следствием стягивания



Фиг. 2. Зависимость электрической прочности от величины обратной постоянной решетки.

электронных орбит. Энергия, необходимая для освобождения электрона из атома или иона, должна быть связана с их радиусом.

В самом деле, потенциал ионизации зависит от радиуса атома, так как он определяется работой, необходимой для перемещения электрона из атома в бесконечность. Приближенно можно для величины потенциала ионизации написать выражение

$$W_1 \sim \frac{e}{R}, \quad (1)$$

где  $R$  — радиус атома.

Исследования Капустинского, Ходакова и других дают возможность для сравнительной характеристики атомов пользоваться понятием ионного потенциала, как параметра, определяющего химическую природу атома. Потенциал силового поля иона выражается условием

$$W_2 \sim \frac{W}{R}, \quad (2)$$

где  $W$  — валентность или заряд,  
 $R$  — радиус иона.

В каждом периоде таблицы Менделеева ход изменений радиусов ионов одинаковой валентности можно сравнить с потенциалом ионизации. Оказывается, что в то время как потенциал ионизации растет при переходе к следующему благородному газу, радиусы ионов немного уменьшаются, то есть подтверждается приведенная формула (2).

Размер радиуса иона тем более уменьшается при отрыве не одного, а двух или трех электронов, то есть с увеличением валентности.

Таким образом, уменьшение радиуса иона сопровождается усилением связи валентного электрона. При освобождении валентного электрона образовавшийся ион малого радиуса будет давать более сильную связь в соединении.

Практически проверено и теоретически обосновано следующее правило: „С увеличением радиуса ионов при прочих равных условиях должна вообще увеличиваться растворимость соединений и уменьшаться прочность, твердость, понижаться температура плавления или кипения“ (Гольдшмидт).

К этому следует прибавить также, что, согласно фиг. 1 и 2, с увеличением радиусов ионов при прочих равных условиях должна уменьшаться электрическая прочность диэлектрика.

Энергия освобождения электронов, которая нормально в ненарушенной решетке должна определяться потенциалом ионизации атома, также будет уменьшаться с увеличением постоянной решетки.

Хиппель [3], изучавший электрическую прочность щелочно-галогидных кристаллов, пришел к заключению, что замена аниона или катиона в кристаллической решетке типа каменной соли другим с меньшим радиусом или поляризуемостью ведет к повышению электрической прочности.

Постоянная решетки изменяется с температурой по условию

$$a_t = a_0 + \alpha t. \quad (3)$$

Увеличение постоянной решетки с повышением температуры по формуле (3) оказывается весьма небольшим. В области высоких температур вблизи температуры плавления постоянная решетки растет по экспоненциальному закону.

Представляет интерес рассмотреть, как изменяется величина электрической прочности твердых растворов с изменением постоянной решетки. Обычно предполагают, что постоянная решетки бинарного твердого раствора линейно зависит от концентрации компонент, а именно:

$$a_{12} = a_1 C_1 + a_2 C_2, \quad (4)$$

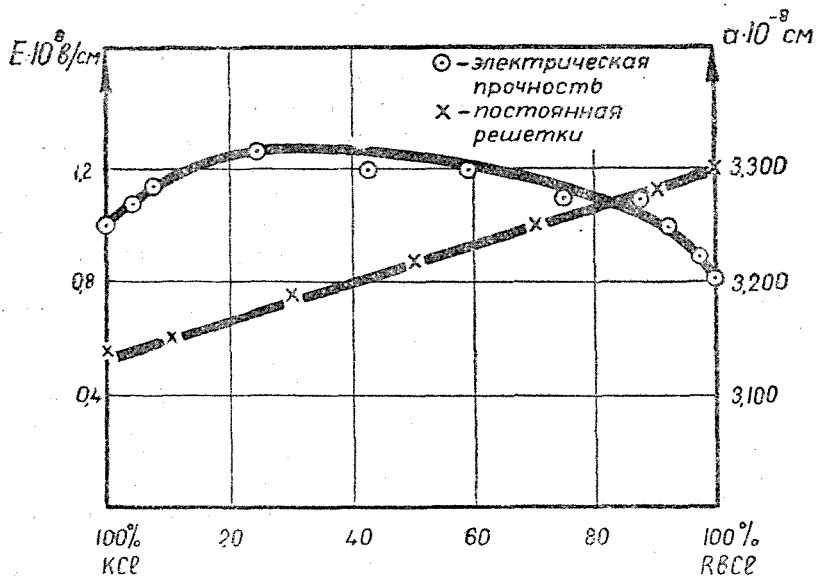
где  $a_{12}$ ,  $a_1$  и  $a_2$  — соответствующие постоянные решеток раствора и компонент;  $C_1$  и  $C_2$  — концентрации компонент.

По измерениям Хиппеля электрическая прочность твердого раствора с увеличением содержания RbCl в KCl вначале растет, достигает максимума при 40% RbCl, затем начинает уменьшаться. Такой же ход зависимости электрической прочности от состава наблюдается для твердых растворов KCl + KBr, NaCl + AgCl.

На фиг. 3 представлена зависимость от состава твердого раствора системы KCl + RbCl электрической прочности и постоянной решетки.

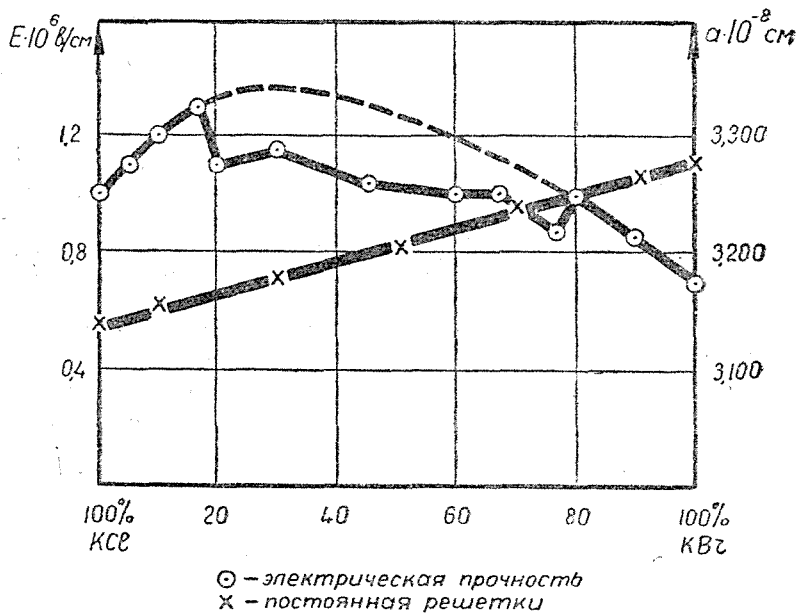
На фиг. 4 представлена зависимость электрической прочности и постоянной решетки от состава компонент твердого раствора KCl + KBr.

Величины электрической прочности точек системы взяты по экспериментальным данным Хиппеля. Величина постоянной решетки вычислена нами по правилу аддитивности. Как видно, простой зависимости между величиной электрической прочности и постоянной решетки, наблюдаемой для кристаллов щелочно-галогидных солей, для твердых растворов этих солей не наблюдается.



Фиг. 3. Зависимость электрической прочности и постоянной решетки от состава компонент твердого раствора системы  $\text{KCl} + \text{RbCl}$ .

Такие же выводы нами были сделаны при анализе систем  $\text{NaCl} + \text{AgCl}$  и  $\text{NaI}$  в  $\text{KI}$ . Нам неизвестны экспериментально определенные значения постоянной решетки твердых растворов указанных систем. Возможно, что



Фиг. 4. Зависимость электрической прочности и постоянной решетки от состава компонент твердого раствора системы  $\text{KCl} + \text{KBr}$ .

наблюдаемое несогласование хода электрической прочности твердых растворов и их постоянной решетки объясняется неправильным определением постоянной решетки по правилу аддитивности.

Дюрхэм и Хоккинс [4] вычисляли величину постоянной решетки твердых растворов систем  $KBr + KCl$ ,  $RbBr + RbCl$ ,  $RbCl + KCl$ ,  $RbBr + KBr$  при температуре  $25^\circ C$ . Они предполагали, что ионы не находятся на постоянном расстоянии от ближайшего соседа, а занимают положение, соответствующее минимуму потенциальной энергии относительно друг друга. Полученные ими величины межионных расстояний сопоставлены с соответствующими величинами, вычисленными мною по правилу аддитивности. Расхождение в величинах межионных расстояний, вычисленных по этим двум способам, мало. Величина межионных расстояний, вычисленная этим вторым способом, также линейно изменяется с изменением состава раствора.

Вычисления других авторов, пользующихся более или менее сложными исходными предпосылками, также приводят к результатам, мало отличающимся от получаемых по простому правилу аддитивности.

Вычисляя постоянную решетки твердого раствора по правилу аддитивности, не учитывают важного явления смещения ионов, на которое указывает Вазастьерна [5], основываясь на рентгеновском анализе кристаллов.

Действительное положение равновесия ионов в решетке твердого раствора не совпадает с соответствующими положениями в идеальной решетке; ионы несколько смещены относительно положения равновесия.

При учете взаимодействия компонент постоянная решетка твердого раствора может изменяться с концентрацией по более сложному закону, чем примененное нами правило аддитивности.

Установлено, что теплота образования для всех составов  $NaBr + NaCl$  является положительной. Постоянная решетки и молярные объемы, определенные экспериментально для всех растворов  $NaCl + NaBr$ , превышают значения, вычисленные по правилу аддитивности. Следовательно, кристаллические решетки растворов претерпевают значительные искажения. В связи с этим представляет специальный интерес изучение электрической прочности этой системы.

Отметим, что разница измеренных и вычисленных значений постоянной решетки и молярного объема в зависимости от состава изменяется по кривой с максимумом.

Эмпирическое правило аддитивности редко оправдывается точно. Оно представляет лишь первое приближение; наблюдаются отклонения, имеющие положительный знак, когда постоянная решетки твердого раствора превышает значение, соответствующее линейному закону. Наблюдаются также отклонения, имеющие отрицательный знак. Чаще встречаются отклонения, имеющие отрицательный знак. Однако каких-либо признаков, определяющих знак или величину отклонений, не установлено.

Пинес [6] произвел расчет искажений решетки твердого раствора с помощью модели упругих шаров. Он вычислил изменение постоянной решетки твердого раствора и сравнил с результатами расчета по правилу аддитивности. Расчеты Пинеса дают правильный знак и порядок величины отклонений от правила аддитивности, за исключением некоторых сплавов, где имеются аномалии. Наличие таких аномалий объясняется гипотезой о достройке электронных оболочек.

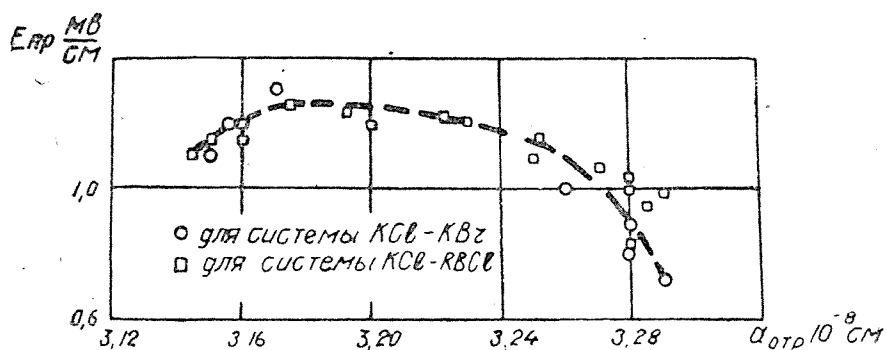
Примером отклонения от правила аддитивности с положительным знаком является твердый раствор  $NaCl + NaBr$ .

Простое соотношение между величиной постоянной кристаллической решетки и электрической прочностью, наблюдаемое для кристаллов щелочно-галогенидных солей, для твердых растворов этих же солей, не выполняется. Величина постоянной решетки не определяет однозначно величины электрической прочности системы твердого раствора.

На фиг. 5 представлена зависимость электрической прочности кристаллов твердых растворов систем  $KCl + KBr$  и  $KCl + RbCl$  от величины постоянной решетки, вычисленной по формулам Дюрхгема и Хокинс.

В большом интервале концентраций электрическая прочность не зависит от средней величины постоянной решетки. Когда концентрация электрически менее прочного состава достигает 30%, то начинается быстрое понижение электрической прочности с увеличением постоянной решетки.

Физическое объяснение наблюдаемой экспериментальной зависимости можно привести следующее. Образование твердого раствора сопровождается деформацией кристаллической решетки растворителя и изменением постоянной решетки. Посторонний ион деформирует решетку сильнее на близком расстоянии и слабее в удалении. В результате в некоторой части объема постоянная решетки сохранит свое прежнее значение, в некоторых участках возможно увеличение, а в других соответственно уменьшение постоянной решетки.



Фиг. 5. Зависимость электрической прочности кристаллов твердых растворов систем  $KCl + KBr$  и  $KCl + RbCl$  от величины их постоянной решетки.

Электроны, участвующие в пробое, будут двигаться по направлениям, по которым сопротивление их движению будет наименьшим. Электроны будут обходить упрочненные микроскопические объемы, и изменение постоянной решетки в небольших объемах не будет влиять на электрическую прочность. Только при больших концентрациях, когда, вероятно, решетка перестраивается таким образом, что новый параметр становится преобладающим по некоторому направлению, тогда влияние его на электрическую прочность становится заметным и электрическая прочность начинает уменьшаться с увеличением постоянной решетки. Такое представление согласуется с результатами исследований электрической прочности кристаллов по различным кристаллографическим направлениям.

Выражаю благодарность профессору А. А. Воробьеву за обсуждение затронутых в статье вопросов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Завадовская Е. К. ДАН, XXXII, 4,565, 1952.
2. Завадовская Е. К. ДАН, XXXII, 5,709, 1952.
3. A. v. Hippel Zs. f. Phys. 88, 358, 1934.
4. G. S. Durham and Janet A. Hawkins. The Journ. of Chemical Phys. 19, 2, 149, 1951.
5. Wasastjerna. Acta Soc. Sci. Fennicae 3, 8, 1944. Soc. Sci. Fennicae, commentationes Phys.—Math. 15, 3, 1950.
6. Пинес Б. Я. ЖЭТФ, 11, 6, 725—727, 1941.