ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
Том 63 ИНСТИТУТА имени С. М. КИРОВА 1944

НЕКОТОРЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРОБОЯ ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

ВОРОБЬЕВ А. А.

Профессор, доктор физико-математических наук

Электрическая прочность кристаллических диэлектриков, содержащих примеси

Для получения диэлектрика с высокой электрической прочностью можно использовать те же методы обработки материала, которые практика и наука выработали для получения материалов с высокой механической прочностью. Этими методами, в основном, являются: введение в материал тех или иных присадок и получение сплавов, затем механическая и термическая обработка материалов. Отсюда становится понятным, почему различные исследователи уделяют большое внимание изучению влияния примесей на свойства диэлектриков.

Примеси, находящиеся в кристаллической решетке, будут нарушать присущую ей правильность и тем самым оказывать влияние на характер сил, действующих на частицы. Различные авторы по-различному объясняют влияние примесей на пробивное напряжение твердых диэлектриков. В теории Хиппеля [1], согласно которой основным процессом, приводящим к пробою диэлектрика, признается ударная ионизация электронами, учитываются помехи их движению, оказываемые примесями. Хиппелем была развита оригинальная теория движения электронов в твердых диэлектриках с учетом возможных нарушений в идеальной решетке и проведены экспериментальные исследования.

По представлениям Хиппеля примеси должны увеличивать электрическую прочность диэлектрика, потому что при их введении нарушается правильный ход потенциальной функции в кристалле. Искажения потенциальных барьеров уменьшают возможность свободного движения электронов: увеличивают вероятность их захвата.

Увеличение вероятности захвата электрона Хиппель связывает не только с искажением решетки, но также и с получающимся при таком искажении изменением энергии связи между частицами. Им рассматривается „групповая связь“ электрона с ионом решетки, которая заключается в следующем: электрон, движущийся по преимущественному кристаллографическому направлению в кристалле—диагонали грани, задерживаясь в потенциальной яме вблизи положительного иона, превращает ион в атом щелочного металла, при этом размеры частицы приблизительно удваиваются. Образовавшаяся новая частица обладает такими большими размерами, что практически трудно говорить о локализации электрона данным центром. Все двенадцать положительных соседей одинаково взаимодействуют с данным зарядом.

Электрон оказывается связанным с группой соседних ионов и от нее получает энергию, необходимую ему для дальнейшего движения. Всякое

изменение в решетке, подобное тепловому, будет влиять на энергию связи электрона в решетке.

Второй тип связи электрона в решетке, по Хиппелю, это—„атомная связь". Как пример такой связи Хиппель указывает захват электрона ионом меди, находящимся в решетке каменной соли. Ион меди, вследствие большого значения ионизационного потенциала, связывает электрон на близком расстоянии, практически образуя атом меди. В этом случае электрон оказывается связанным с одним центром, получение от него значительного количества энергии мало вероятно. Отсюда последует большая устойчивость таких образований.

Пользуясь представлениями о групповой и атомной связи, Хиппель объясняет большое число фактов из области фотохимических реакций, в которых участвует твердое тело. Эти представления им были использованы также и для объяснения повышения электрической прочности при наличии в решетке примесей и нарушений.

Если рассматривать возможное влияние примесей на пробивное напряжение с точки зрения квантовых теорий пробоя, то необходимо заметить, что примеси и другие нарушения решетки изменяют ее энергетический спектр, вызывают возникновение дискретных уровней, расположенных в запретной зоне энергий [2]. Как пример образования таких уровней примесей можно привести возникновение уровней F и F′ в рентгенированной каменной соли [3]. Уровень F соответствует наличию в кристалле центров окраски, а уровень F′ — нарушениям решетки.

Возникновение дискретных энергетических уровней, близко расположенных от зоны проводимости, может значительно облегчить переход электронов в эту зону и тем самым понизить пробивное напряжение.

Из приведенных теоретических рассуждений о возможном характере влияния примесей на пробивное напряжение мы видим, что они достаточно противоречивы.

Рассмотрим экспериментальный материал, имеющийся для ионных кристаллов.

Проведенные нами опыты [4] по измерению электрической прочности каменной соли, содержащей коллоид калия и меди, показали, что в этом случае прочность кристаллов, сравнительно с прочностью образцов, не содержащих коллоида, может быть значительно понижена. При объяснении этого результата необходимо иметь в виду, что наличие в кристалле коллоида вызовет искажение поля и уменьшение эффективности толщины диэлектрика.

Наши опыты по измерению пробивных напряжений для каменной соли, содержащей ионы меди или атомарную окраску, показывают отсутствие влияния этих примесей на величину пробивного напряжения.

Зависимость электрической прочности от химического состава исследовалась Хиппелем для систем KCl — RbCl и KCl — KBr. Он показал, что в ходе этой зависимости имеется максимум [5]. Максимум электрической прочности получается, когда обе компоненты входят приблизительно в одинаковом процентном содержании. Повышение электрической прочности, наблюдаемое при этом, относительно невелико и составляет около 30%.

Значительно более упрочняющее действие на NaCl оказывает введение AgCl. Прибавление к NaCl 15% Mol% AgCl повышает электрическую прочность в два раза.

Электрическая прочность ряда твердых растворов исследовалась также у нас. Студ. Каньшин [6] изучал систему KJ—KBr, дающую твердый раствор. Он получил, что с повышением содержания KBr в KJ электрическая прочность вначале увеличивается, а затем уменьшается, т. е. зависимость имеет тот же вид, что и у Хиппеля. Ввиду большой гигро-

скопичности и плохих механических свойств получающихся твердых растворов эти измерения удалось провести только на образцах с присадками до 20%.

Богданова [7] изучала электрическую прочность системы KJ—Na и KBr—KJ. При увеличении содержания примеси в KJ она получила вначале понижение электрической прочности, а затем ее возрастание.

Интересно отметить, что во всех этих опытах влияние примеси компоненты B на электрическую прочность компоненты A становится заметным только при введении ее в количестве 5—10%. Вообще нужно считать, что малые примеси не оказывают заметного влияния на электрическую прочность кристалла. Следует заметить, что малые примеси влияют на механические характеристики кристаллов, например, окраска кристаллов каменной соли заметно повышает предел текучести, соль делается более прочной и менее пластичной [8].

Влияние механической деформации на электрическую прочность диэлектрика

Различная степень влияния малых примесей на электрическую прочность и механические характеристики кристалла является, вероятно, принципиальной и может иметь следующее объяснение.

Пластическая деформация образца сопровождается скольжением по некоторым плоскостям. Даже небольшое нарушение решетки, в виде замены некоторых узлов чужеродными частицами, создает нарушение правильного хода потенциальной функции на этих плоскостях и затрудняет скольжение.

При пробое, который развивается вдоль некоторого направления, наличие небольших нарушений не может оказать существенного влияния на процесс пробоя, так как при наличии более трудных условий вдоль данного нарушенного направления разряд будет развиваться по параллельному, не упрочненному пути. Поэтому следует ожидать, что пробивная прочность заметно изменится только при введении такого количества примесей, когда по всем возможным направлениям пробоя располагается некоторое количество чужеродных ионов, затрудняющих развитие разряда.

Мы изучали влияние химического состава на электрическую прочность аморфных диэлектриков. В частности измерялась электрическая прочность трехкомпонентных стекол системы: $PbSiO_3$—$Na_2Si_2O_3$. Эти измерения показали большую зависимость электрической прочности стекла от химического состава.

Приведенные выше теоретические рассуждения не дают однозначного ответа о возможном характере влияния примесей на электрическую прочность твердых диэлектриков. Опытные данные показывают, что для твердых растворов в некоторых случаях, при введении примесей, наблюдается увеличение прочности, в других случаях ее понижение.

Влияние примесей на электрическую прочность твердых диэлектриков, вероятно, будет зависеть от природы примешиваемых к данному диэлектрику частиц, так же как это наблюдается для полупроводников. Одни примеси, являясь источниками электронов, будут способствовать развитию пробоя, другие примеси, наоборот, являясь ловцами электронов, будут тормозить развитие пробоя.

Деформация кристаллической решетки при воздействии силы вызовет возникновение энергетических уровней неоднородности, облегчающих электронные переходы. С другой стороны, нарушение правильности решетки затруднит движение электронов по кристаллу и, возможно, упрочнит его. Возможность упрочнения диэлектрика путем соответствующей меха-

нической или термической обработки, изменяющей его структуру, представляет большой практический интерес.

Для практики и теории существенно важно выяснить возможные изменения электрической прочности диэлектрика при одновременном воздействии на него механической нагрузки, что имеет место в условиях его службы. Механическая нагрузка на диэлектрик может вызвать ряд вторичных изменений в диэлектрике, например, растрескивание, или наоборот, закрытие пор, изменение условий прилегания электродов и др., что в общем, осложнит характер зависимости пробивного напряжения от величины действующей силы.

Мы изучали распространение разрядов в кристаллах при наличии в них механических напряжений [9]. Кристалл помещался в поляризационный прибор, что позволяло наблюдать распределение в нем напряжений и распространение разрядов. Эти опыты давали возможность оценить, по какому пути разряд будет распространяться преимущественно: по ненарушенному или местам, механически напряженным.

На рис. 1 и 2 представлены наблюдавшиеся нами характерные результаты. Просветления указывают механически напряженную область в кристалле. На рис. 1 и 2 видны разряды, причем на рис. 2 вышеидущая тре-

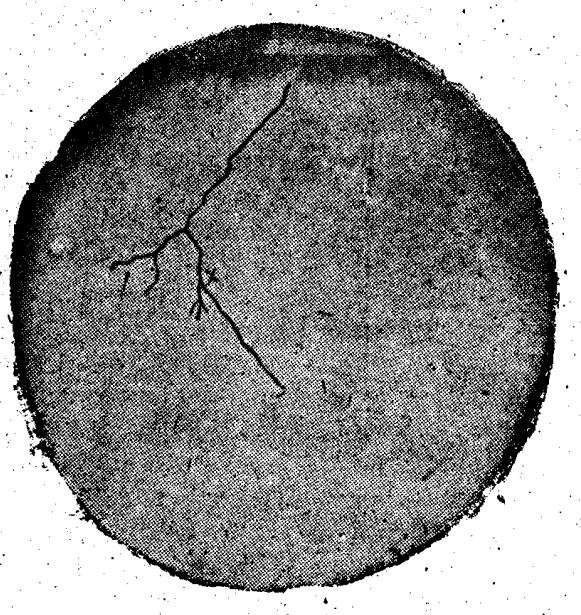


Рис. 1

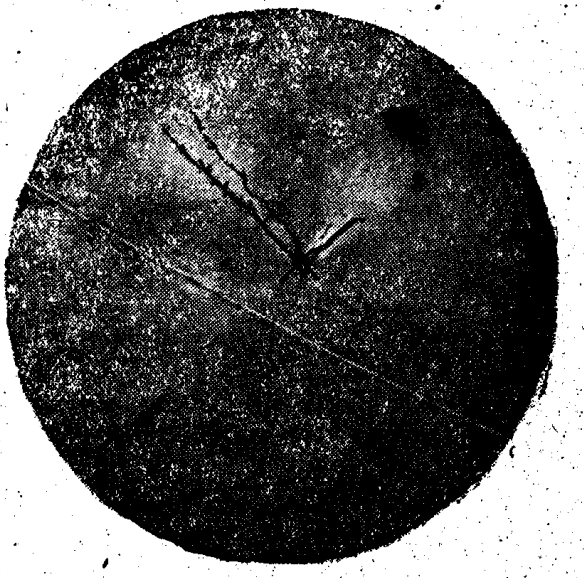


Рис 2

щина является следствием надавливания на острие, а нижерасположенная представляет разряд. Изучение разрядов в кристаллах каменной соли при наличии механических напряжений показало, что механически напряженные места в кристалле не способствуют распространению по ним разрядов, вплоть до напряжений, близких к разрушающим. Вообще разряды идут по границе между напряженными и ненапряженными местами, по направлению наибольшего градиента механических напряжений.

Акахира и Гемант [10] исследовали влияние механической нагрузки на величину пробивного напряжения стекла, слюды, резины, целлулоида и целлофана и установили, что при пробе пластинок из указанных веществ, в поле шар против плоскости, с увеличением давления на шар, пробивное напряжение увеличивается, достигает максимального значения, а затем начинает падать.

Вальтер и Инге [11] исследовали пробой стекла, слюды и кабельной бумаги в трансформаторном масле и ксилоле вплоть до давления в

18 атмосфер. Они показали, что при плохом контакте, когда между поверхностью диэлектрика и электродами имеется слой жидкости, пробивное напряжение стекла растет с увеличением давления. Это изменение является вторичным эффектом, вызываемым краевыми разрядами. Для стекла и слюды, по мнению этих авторов, пробивное напряжение не может зависеть от внешнего давления.

Кох [12], подвергая диэлектрики всестороннему сжатию до давлений 50 кг/см², не обнаружил при этом изменения их электрической прочности.

При пробое стекла в электрическом поле, острие против плоскости, наблюдается значительное уменьшение пробивного напряжения с увеличением давления на острие [13]. При положительном острие получается более быстрое уменьшение пробивного напряжения, чем при отрицательном; таким образом, с увеличением давления на острие появляется, а затем растет эффект полярности.

При пробое пластинок каменной соли в неоднородном поле также наблюдается небольшое понижение пробивного напряжения с увеличением давления.

Ряд авторов [14] исследовали влияние на величину пробивного напряжения фарфоровых изоляторов одновременной механической нагрузки. Опыты проводились как на импульсном напряжении, так и переменном. Укажем здесь на результаты опытов Вейкера, который установил следующее.

1) Механическая прочность изолятора (прочность на разрыв), находящегося под воздействием переменного напряжения или подвергающегося воздействию электрических импульсов, остается такой же, как и в отсутствии электрического поля.

2) Если изолятор, находящийся под напряжением, нагружать механически, то он пробивается при напряжении более низком, чем без механической нагрузки или после механической нагрузки. Понижение пробивного напряжения зависит от величины одновременной механической нагрузки. С увеличением механической нагрузки пробивное напряжение сильно падает.

3) При ударных напряжениях, после достижения определенного предела механической нагрузки, наблюдается понижение пробивного напряжения. Дальнейшее повышение нагрузки не сопровождается понижением пробивного напряжения. Наименьшая механическая нагрузка, при которой замечается понижение пробивного напряжения на импульсах, лежит значительно выше тех нагрузок, которым изолятор подвергается в условиях его службы.

Зависимость наблюдаемого эффекта от механической прочности и конструкции изолятора указывает на его сложность и наличие вторичных явлений. С точки зрения разбираемой нами проблемы интересно выяснить поведение фарфора при одновременном воздействии обеих нагрузок.

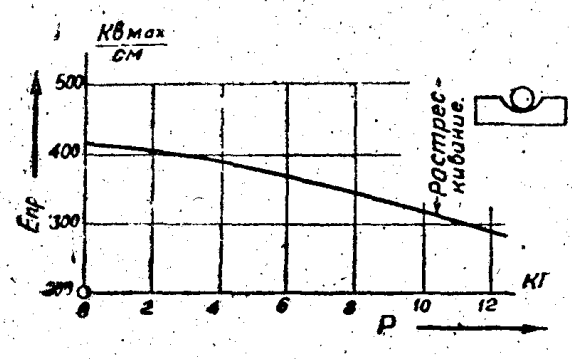
Завадовская [15], изучавшая зависимость пробивного напряжения фарфора от различных факторов, указывает, что при пробое фарфоровых пластин в неоднородном поле на постоянном напряжении наблюдается уменьшение пробивного напряжения при увеличения давления. Понижение пробивного напряжения наблюдается после достижения нагрузки, равной приблизительно 60% от разрушающей. При нагрузке, близкой к разрушающей, наблюдаемое понижение пробивного напряжения составляет около 20%.

Сопоставляя данные этих опытов с данными Вейкера и Лекерле, можно сделать вывод, что наблюдавшееся В. Вейкером и другими понижение пробивного напряжения изоляторов на статическом напряжении обусловливается фарфором.

Для решения вопроса о влиянии деформации сжатия на пробивное напряжение твердых диэлектриков рядом авторов были проведены опыты в однородном электрическом поле.

Кобеко и Курчатов [16] изучали влияние пластической деформации на величину электрической прочности каменной соли на постоянном и импульсном напряжениях. С этой целью они сравнивали между собой значения электрической прочности предварительно хорошо отожженных образцов и образцов, пластически деформированных при высокой температуре, а также неопределенно деформированных, взятых сразу после изготовления. Пластическая деформация кристалла производилась при температуре 700—750°С под давлением 5—7 кг/см² в течение одного часа. При этом длина деформированного кристалла оказывалась равной 70—90% от начальной. Скол такого куска давал чешуйчатое строение, указывавшее на сильное нарушение решетки. Пробой производился вдоль ребра куба, как по направлению деформации, так и ему перпендикулярному. Этими опытами не было обнаружено разницы между величинами пробивных напряжений так различно изготовленных образцов.

В наших опытах [17] измерялась величина пробивного напряжения, определенная в условиях однородного поля на импульсах для различно деформированных кристаллов, причем степень пластической деформации оценивалась рентгеновским методом по лауэграммам. Эти опыты показали, что величина пробивной прочности практически не зависит от степени нарушения кристаллической решетки при пластической деформации. С другой стороны, этими же опытами было показано, что иногда, для кристаллов каменной соли, с увеличением давления наблюдается сначала увеличение пробивного напряжения образцов, а потом ее уменьшение. Однако необходимо заметить, что при этом росте пробивного напряжения, наблюдаемом с увеличением давления, его величина не поднимается выше некоторой, присущей хорошо отожженной каменной соли. Эти опыты, а также исследования с другими диэлектриками (эбонитом, различно отожженным стеклом) привели нас к заключению, что иногда наблюдаемое увеличение пробивного напряжения, при увеличении внешнего давления, является вторичным эффектом, обязанным своим происхождением неоднородности диэлектрика. С увеличением давления до некоторого предела имеющиеся в диэлектрике нарушения закрываются; он улучшается и повышает свою электрическую прочность. Таким образом, по характеру зависимости пробивного напряжения от величины внешнего давления можно оценивать степень дефектности пластичных изолирующих материалов. Например, в случае эбонита при увеличении давления на электроды наблюдается повышение пробивного напряжения почти в четыре раза. Для каменной соли наблюдается увеличение пробивного напряжения при давлении в два раза.



Пробой фарфора на постоянном напряжении.

Рис. 3

Нарушение сплошности диэлектрика, возникновение трещин, пор вызывает значительное понижение пробивной прочности диэлектрика.

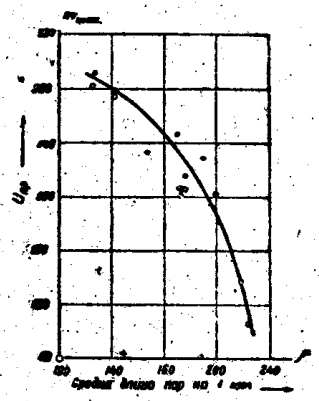
На рис. 3 представлена зависимость пробивного напряжения от нагрузки для фарфора в однородном поле на постоянном напряжении. Как видно, при нагрузке, равной 50% от разрушающей, начинается понижение пробивной прочности. При нагрузке, близкой к разрушающей, величина этого понижения достигает 30%.

Для фарфора, по данным Завадовской [15], наблюдается большая зависимость пробивного напряжения от пористости.

На рис. 4 представлена зависимость пробивного напряжения на импульсах от пористости для изолятора типа П-4,5. Пористость фарфора оценивалась длиной, занимаемой порами на протяжении 1 мм, при измерении на шлифе с помощью микроскопа.

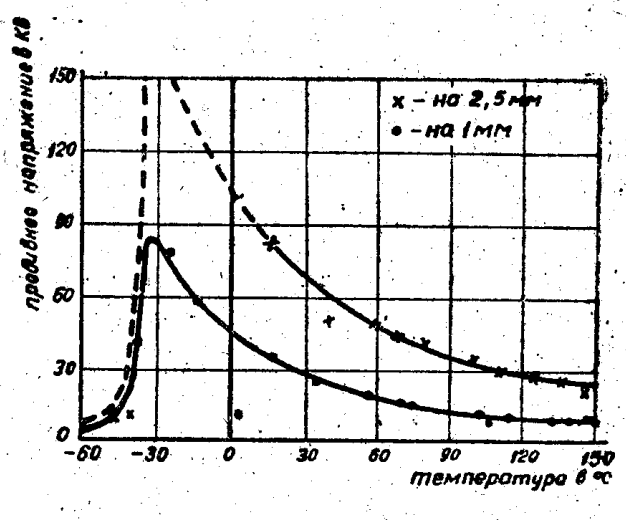
Увеличение пористости фарфора сопровождается понижением пробивного напряжения. Подобную же картину мы наблюдали для компаунда Э-3. В области температуры растрескивания компаунда пробивное напряжение на импульсах и переменном напряжении сильно падает. Это видно, например, на рис. 5, где представлена зависимость пробивного напряжения от температуры компаунда Э-3 для толщины слоя 2,5 мм и 1 мм.

При пробое стекла и одновременной его механической нагрузке, начиная с некоторой величины давлений, наблюдается значительное умень-



Зависимость пробивного напряжения на импульсах от длины, занимаемой порами на протяжении 1 мм.

Рис. 4



Зависимость пробивного напряжения компаунда Э-3 от температуры на переменном напряжении.

Рис. 5

шение пробивного напряжения. Этот эффект зависит от термической обработки стекла, значительно усиливаясь для пережженных более хрупких стекол.

Основной экспериментальный материал, известный в настоящее время о геометрических элементах деформации—плоскостях скольжения и направлениях скольжения, может быть объяснен с помощью представлений о трансляции с поворотом или двойникования. Считают, что при деформировании кристалла трансляция совершается вдоль определенных кристаллографических направлений, по плоскостям скольжения: она сопровождается поворотом скользящих участков вокруг осей, перпендикулярных направлениям скольжения. В результате этого процесса объем кристалла разбивается на повернутые друг относительно друга на некоторый угол и упруго напряженные „пачки" плоскостей.

Физическая картина первичных изменений в материале при деформации сжатия и растяжения одинакова. Однако, ввиду практической важности изучения влияния деформации растяжения на пробивное напряжение твердых диэлектриков, эти исследования были проведены рядом авторов над различными диэлектриками.

Гемант [18] подробно изучил влияние одновременной механической нагрузки на электрические свойства резины. Для опытов им употребля-

лись ленты резины толщиной от 0,2 до 0,6 мм. В его опытах относительные удлинения при растяжении достигали 300%; изменение толщины при этом составляло 30—50%. При пробое резины на переменном токе в воздухе и одновременном растяжении было обнаружено увеличение пробивной прочности на 35%. Эффект увеличения пробивного напряжения исчезал, если испытание производилось под маслом, после того, как резина предварительно вылеживалась в масле в течение 24 часов.

Из этих опытов Гемант делает заключение относительно поверхностного происхождения наблюденного им эффекта упрочнения.

Общее заключение, сделанное Гемантом на основании подробных исследований, говорит о том, что технически существенные свойства резины—пробивная прочность и диэлектрические потери при растяжении испытывают улучшение на 40%.

При длительных нагрузках этот эффект перекрывается вредным действием озона.

Акахира и Гемант [19] исследовали влияние различных деформаций на пробивное напряжение твердых диэлектриков. На основании опытов со стеклом, целлофаном, резиной, слюдой и целлулоидом они пришли к следующим выводам.

1. Всестороннее плоскостное растяжение для материалов с малым значением коэфициента Пуассона σ (например, стекла) сопровождается уменьшением, а всестороннее сжатие — увеличением пробивного напряжения. Каучук ($\sigma = 0{,}5$), при всестороннем сжатии, также обнаруживает увеличение пробивной прочности.

2. Одностороннее растяжение вызывает уменьшение пробивного напряжения.

3. Деформация изгиба не влияет на величину пробивного напряжения.

На основании своих экспериментов эти авторы приходят к общему заключению, что сжатие увеличивает, а растяжение понижает величину пробивного напряжения твердых диэлектриков. При этом несущественно, как происходит деформирование—параллельно или перпендикулярно силовым линиям электрического поля.

Нами были произведены опыты по исследованию влияния деформации одностороннего растяжения на величину электрической прочности ряда твердых диэлектриков]13]. Исследовались два сорта резины, слюда и два сорта целлулоида. Пробой производился при одновременном растяжении в условиях однородного и неоднородного электрического поля. Конструкция приборов, с помощью которых задавалась деформация, в одном случае обеспечивала постоянство величины силы, под действием которой происходила пластическая деформация образца. Приборы другого типа обеспечивали постоянную величину пластической деформации, при заданной величине силы, причем вследствие удлинения образца нагрузка на образец, в процессе его деформирования, уменьшалась.

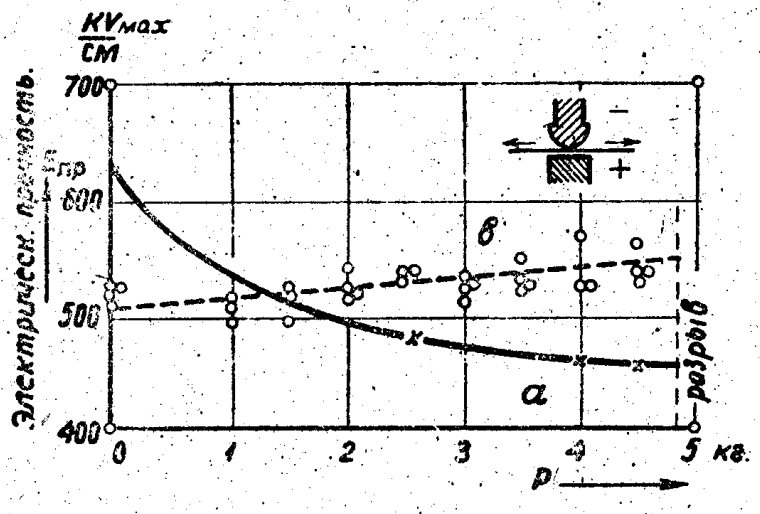
На рис. 6 представлена зависимость пробивного градиента резины от величины растягивающей силы (кривая b). Измерения произведены на импульсном напряжении. Пробой происходил между электродами полусфера против плоскости в трансформаторном масле. На этом же рисунке (кривая а) изображено изменение площади поперечного сечения образца при изменении растягивающей силы.

Зависимость, представленная кривой а, указывает на сильное изменение толщины образца.

Увеличение электрической прочности при одностороннем растяжении, наблюдаемое в данных опытах, является следствием уменьшения толщины резины с растяжением, т. е. хорошо известным эффектом при измерениях в неоднородных полях. Если исключить этот эффект, произведя измерения в условиях однородного поля, например, в воде, или сопоставить

величину электрической прочности для определенной толщины образца, измеренную при однородном растяжении, с величиной электрической прочности для той же толщины образца, но измеренную в отсутствии растягивающей силы, то никакого влияния на электрическую прочность механических напряжений не обнаруживается.

Опыты с измерением пробивного напряжения слюды при одновременном одностороннем растяжении показали увеличение ее пробивного на-

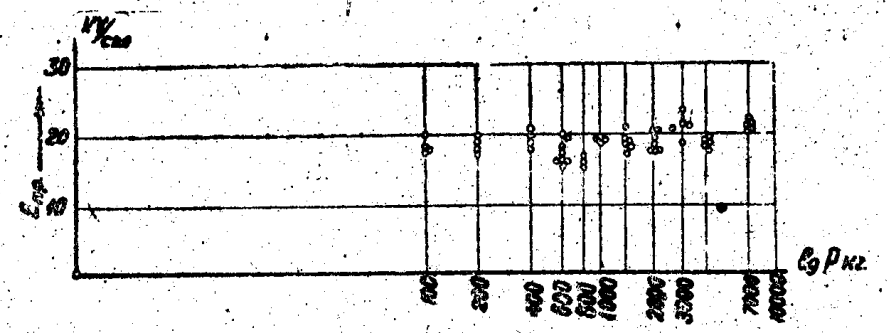


Растяжение резины: а—зависимость площади поперечного сечения от силы; b—зависимость пробивного напряжения на импульсах от величины деформирующей силы.

Рис. 6

пряжения с увеличением нагрузки. При напряжении 1200 кг/см² (разрушающее напряжение равно 4000 кг/см²) пробивной градиент составлял 180% начального.

Специальные измерения толщины, производившиеся с точностью до 0,001 мм, показали отсутствие заметного уменьшения толщины слюды при растяжении. Значительная поверхностная проводимость слюды способ-



Пробой целлулоида на постоянном напряжении при одновременном растяжении.

Рис. 7

ствует выравниванию поля перед пробоем. Таким образом, наблюдаемый в данном случае эффект упрочнения слюды не связан с имеющейся неравномерностью электрического поля, а вызван неоднородностью самого диэлектрика — слюды. При растяжении, вероятно, происходит уплотнение вещества за счет поперечного сжатия — перпендикулярно плоскостям спайности.

На рис. 7 представлены результаты измерений пробивного напряжения целлулоида на постоянном напряжении и одновременном одностороннем растяжении. Как видно из приводимых на рис. 7 данных, пробивная прочность целлулоида при растяжении, до самого разрыва, остается неизменной. Малый разброс точек говорит о хорошей однородности материала. Что касается изменения толщины целлулоида при растяжении, то опыты показывают, что она почти не изменяется. Например: начальная толщина равна $d = 0{,}125$ мм; при нагрузке 10 кг, когда уже наступает разрыв, толщина равна $d = 0{,}123$ мм.

Результаты исследований автора показывают, что пробивная прочность твердых диэлектриков при микронарушениях структуры, отмечаемых изменением лауэграмм, заметно не изменяется. Опыты с исследованием разрядов в деформированных кристаллах показывают, что разряд идет по границе между напряженными и ненапряженными участками, где вероятнее всего возникновение нарушений сплошности вещества.

Другие опыты также приводят к заключению, что нарушение микроструктуры диэлектрика вызывает значительное понижение электрической прочности.

Зависимость пробивного напряжения диэлектрических кристаллов от энергии закрепления электронов

Одним из существенных вопросов теории пробоя является вопрос о происхождении электронов, вызывающих разрушение диэлектрика. Если эти электроны входят в диэлектрик из катода, то любопытно, каково при этом будет влияние на электрическую прочность диэлектрика концентрации электронов в электродах потенциального барьера, отделяющего электроны металла от диэлектрика, и вещества электродов. Опытами, проведенными в нашей лаборатории [20] в различных условиях, был дан ответ на три поставленные выше вопроса. Оказалось, что электрическая прочность эбонита и каменной соли заметно не изменяется при изменении вещества катода, причем в данных опытах употреблялись катоды серебряный, золотой и свинцовый. В качестве анода служила ртуть или свинец. Не обнаружено также влияния на пробивное напряжение каменной соли электронов, срываемых с катода в диэлектрик при внешнем фотоэффекте.

При пробое в неоднородном поле каменной соли и слюды не обнаружено влияния вещества острия (серебряного, платинового, медного, стального и алюминиевого) на пробивное напряжение. В других опытах с каменной солью и слюдой в качестве катода употреблялся электронный заряд, ионный поверхностный заряд (из газового разряда), серебро, свинец и калий, а в качестве анода серебро или положительный поверхностный заряд из газового разряда, однако пробивное напряжение при этом не изменялось [21]. Эти факты позволяют нам считать, что электрический пробой твердых диэлектриков представляется процессом, развивающимся главным образом за счет электронов самого диэлектрика, а не электронов, входящих в диэлектрик из катода. К этой мысли приводит также изучение фигур неполного пробоя твердых диэлектриков [22]. Опытами, проведенными в нашей лаборатории [23], было показано, что неполный пробой кристаллов при наличии в них объемов с различной концентрацией свободных электронов, развивается, главным образом, в объемах с повышенной концентрацией. Причем пути разрядов в этих областях более длинны и разветвлены, чем в областях с меньшей концентрацией электронов.

Процесс пробоя в диэлектрике, приводящий к пробою, условно может быть разбит на три стадии.

1. Начало пробоя. В современных теориях пробоя оно отожествляется с освобождением электрическим полем наиболее слабо связанных электронов.

2. Развитие пробоя. Его описывают как нарастание электронного тока, текущего через диэлектрик при высокой напряженности поля.

3. Завершение пробоя — трактуемое в настоящее время как проплавление решетки электронным током.

Вероятность проникновения электронов в зону проводимости связана с шириной запрещенного участка [24]. Из этого следует, что электрическая прочность зависит от ширины запрещенной зоны—она понижается при уменьшении этой зоны. Используя литературные данные [25], мы построили зависимость между величиной электрической прочности и шириной запрещенного промежутка энергии для кристаллов щелочно-галоидного ряда. Известно [24], что ширина запрещенного участка в этом случае определяется расположением максимума в спектре поглощения.

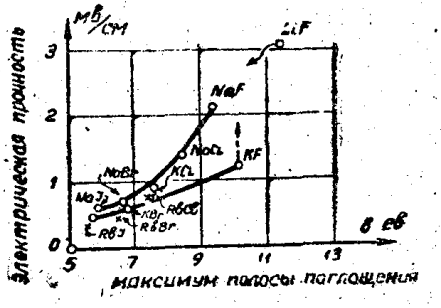


Рис. 8

Эти данные изображены на рис. 8, где по оси абсцисс отложена величина энергии в электрон-вольтах, соответствующая максимуму полосы поглощения, а по оси ординат—величина пробивной прочности в мегавольтах (мв/см). Как видно на рис. 8, точки, соответствующие солям, содержащим один и тот же щелочной металл, ложатся на одну кривую. Следует заметить, что определенному значению ширины запрещенного промежутка энергии однозначно не соответствует определенное значение электрической прочности.

Волькенштейн [25], на основании квантовой теории твердого тела, показал, что при помещении диэлектрика во внешнее электрическое поле зоны разрешенных значений энергий для электронов диэлектрика расширяются, запретный промежуток между ними уменьшается. Таким образом, работа вырывания электронов в сильных полях должна уменьшаться. К такому же заключению приводит теория Френкеля.

По предположению Волькенштейна, пробой диэлектрика происходит тогда, когда зоны возможных энергий расширяются до полного их соприкосновения, т. е. диэлектрик переходит в состояние проводника.

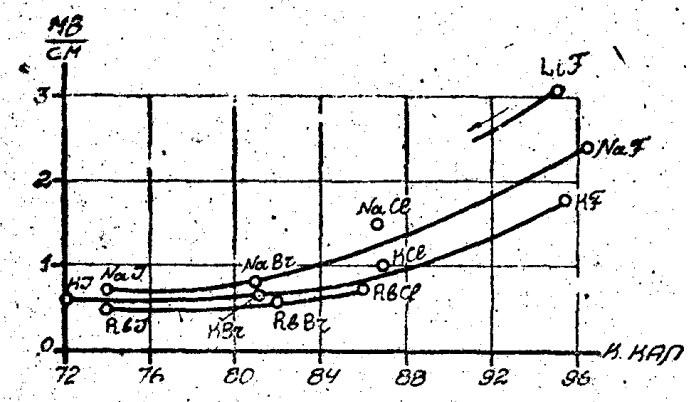
Формулы Волькенштейна позволяют подсчитать величину уширения зон при различной напряженности поля в диэлектрике.

Опыты А. Ф. Иоффе и А. В. Иоффе [27], проведенные ими на полупроводниках, показали, что в сильных полях зависимость электропроводности от напряженности качественно согласуется с представлениями об уменьшении ширины запретного промежутка энергии, однако температурная зависимость эффекта противоречит этим представлениям.

Представляло интерес проведение соответствующей проверки результатов расчетов Волькенштейна применительно к диэлектрикам. Эти измерения, с помощью оптического метода, были проведены нами [28]. Измерения спектров поглощения диэлектриков были проведены при помещении в сильные электрические поля кристаллов KJ, NaCl, $CaCO_3$, слюды, серы и кальцита, а также стекла и рентгенизованной каменной соли. Электрическое поле в диэлектриках достигало значения на 10—20% ниже пробивного. Никакого изменения положения максимумов собственного поглощения, для всех исследованных диэлектриков, не было обнаружено.

На основании полученных нами результатов приходим к заключению, что работа вырывания электронов, при помещении диэлектрика в сильное электрическое поле, не уменьшается.

Положение максимума поглощения почти не зависит от металла, но изменяется при замене галоида; поэтому интересно было сопоставить величину электрической прочности диэлектрика с энергией электронного сродства к галоиду. На рис. 9 по оси абсцисс отложено значение энергии электронного сродства к галоиду, выраженное в к. кал., а по оси ординат — величина электрической прочности в мв/см. Характер получившейся зависимости в основном тот же, что и на рис. 8.



Электронное сродство галоида

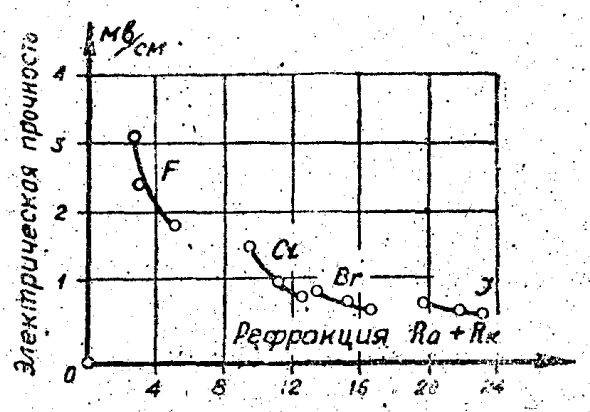
Зависимость электрической прочности от электронного сродства галоидов для кристаллов щелочно-галоидных солей.

Рис. 9

Таким образом, из данных, приведенных на рис. 8 и 9, можно сделать вывод, что электрическая прочность связана с энергией освобождения наиболее слабо связанных электронов диэлектрика, но ею однозначно не определяется.

Поляризационные свойства ионов, составляющих кристаллическую решетку, могут влиять на величину электрической прочности диэлектрика, так как для подобных ионов (щелочных, галоидных и т. д.) поляризация иона будет зависеть от смещения электронов, а от величины смещения электронов в свою очередь зависит возможность их отщепления.

Выше было показано, что величина электрической прочности зависит от сродства электрона к иону галоида и энергии решетки. Интересно было выяснить, как зависит электрическая прочность кристалла от отдельных составляющих энергии решетки и в частности от величины поляризационной энергии. Поэтому были построены графики зависимости электрической прочности от величины: 1) рефракции $R_a = R_к$, взятой как сумма рефракций аниона и катиона, 2) поляризуемости аниона, 3) поляризационной энергии и 4) диэлектрической постоянной.



Зависимость между электрической прочностью кристаллов щелочно-галоидных солей и рефракцией.

Рис. 10

Зависимость между величиной электрической прочности и рефракцией и величиной электрической прочности и поляризуемостью аниона получилась одинаковой. На рис. 10 представлена зависимость электрической прочности от рефракции для кристаллов щелочно-галоидных солей. Из рис. 10 видно, что с увеличением рефракции для фторидов и хлоридов электрическая прочность кристаллов быстро падает; для бромидов и иодидов зависимости прочности от рефракции почти нет. Так как зависимость электрической прочности от поляризуемости аниона точно такая, как и

представленная на рис. 13, то мы заключаем, что зависимость электрической прочности от рефракции обусловливается анионом.

На зависимость электрической прочности солей от поляризуемости аниона было указано также Хиппелем (36), который нашел правило, что электрическая прочность растет с уменьшением поляризуемости аниона.

Из данных, приведенных выше, также следует, что величина ширины запрещенной зоны энергий W также определяется анионом. Поэтому зависимость, представленная на рис. 10, позволяет сделать вывод, что электрический пробой кристаллов щелочно-галоидных солей связан с отщеплением электронов от галоида; это находится также в согласии с характером зависимости электрической прочности от энергии электронного сродства галоида (рис. 9). Зависимость пробивной прочности от поляризационной энергии была построена для хлоридов, бромидов и иодидов. Получены три отдельные кривые. Для бромидов и иодидов поляризационная энергия в этом ряду изменяется на 55%. Электрическая прочность при этом почти не изменяется. Для хлоридов, при относительно меньших абсолютных значениях энергии, с уменьшением поляризационной энергии на 35%, прочность уменьшается на 80%.

Поляризационные свойства частиц особенно сильно будут проявляться в поверхностном слое диэлектрика вследствие асимметрии силового поля, действующего на частицы. Поэтому величина поверхностной энергии будет связана с поляризационными свойствами ионов и с величиной электрической прочности диэлектрика. Соответствующие построения, сделанные нами, показали наличие слабой зависимости между электрической прочностью и поверхностной энергией как для солей в твердом состоянии, так и их расплавов. Эта зависимость почти отсутствует для бромидов и иодидов, и только при дальнейшем увеличении поверхностной энергии, при переходе к хлоридам начинается заметный рост прочности, что соответствует, в общем, характеру зависимости между электрической прочностью и поляризационной энергией.

В согласии с этим находится также высокое значение электрической прочности слюды (18—25 мв/см), которая соответственно имеет высокое значение поверхностной энергии, равное 1500 эрг/см^2.

Зависимость пробивной прочности диэлектрика от молекулярных характеристик

Если последовательно развивать представление о пробое, как о процессе, связанном только с освобождением и последующим движением электронов в решетке, то получающийся при этом ряд следствий не находит себе подтверждения при экспериментальной проверке. Например: согласно теории пробоя мы должны были иметь однозначную связь между величиной энергии освобождения наиболее слабо связанных электронов и пробивным напряжением. Затем, пробивное напряжение диэлектрика должно изменяться при нарушении решетки за счет деформации, а опыты этого не подтверждают.

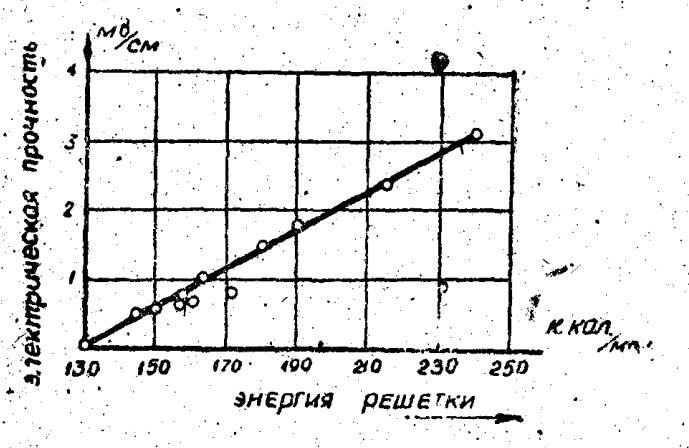
Малые примеси инородных веществ, вопреки теоретическим ожиданиям, также не оказывают заметного влияния на пробивное напряжение. Однако, ход зависимости пробивного напряжения от величины энергии закрепления электронов в основном совпадает с теоретически ожидаемым, но оказывается, что пробивная прочность изменяется не только при замене галоида, но также и металла (рис. 8). Последнее обстоятельство указывает на то, что в пробое играют некоторую роль связи, характеризующие данную решетку.

При пробое происходит разрушение диэлектрика, разрыв связей между его частицами. Поэтому интересно произвести сопоставление величины электрической прочности с величиной, характеризующей прочность связей частиц диэлектрика между собой — величиной энергии решетки. Как известно, под величиной энергии решетки понимают работу, которую нужно затратить для того, чтобы частицы, составляющие решетку, развести на бесконечно большое расстояние друг от друга. Для кристаллов щелочно-галоидных солей энергия решетки в основном определяется кулоновскими силами взаимодействия и ее значения известны.

На рис. 11 представлена зависимость электрической прочности от величины энергии решетки для кристаллов щелочно-галоидных солей, построенная нами. Из рис. 11 видно, что между этими величинами имеется почти линейная зависимость.

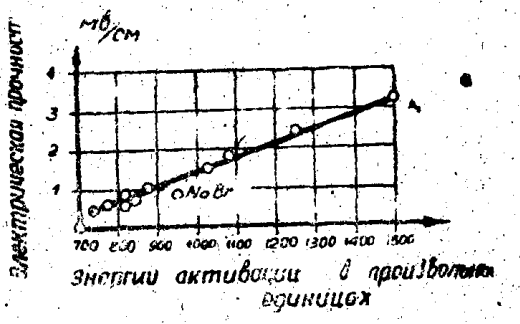
Можно указать ряд других диэлектриков, имеющих высокое значение энергии решетки и, соответственно, высокие значения электрической прочности. Приводим некоторые из них, указывая в скобках соответствующее значение энергии решетки в к.кал/моль: флюорит (612,2) оксид алюминия (3618) кварц (3097), двуокись титана (2943).

Исходя из наличия этой зависимости [13], можно было ожидать, что будет иметься определенная зависимость между электрической прочно-



Зависимость между величиной электрической прочности щелочно-галоидных солей и энергией кристаллической решетки.

Рис. 11



Зависимость между электрической прочностью кристаллов щелочно-галоидных солей и энергией активации.

Рис. 12

стью и рядом других величин, связанных с энергией решетки. Такими величинами могут прежде всего являться энергия активации и температура плавления.

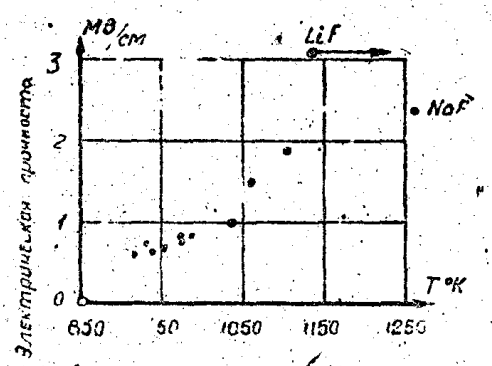
Энергией активаций называется минимальное значение энергии, необходимое для перевода частицы через потенциальный барьер, разделяющий одно от другого два положения равновесия. Расчеты, произведенные Ждановым [29], показали, что энергия активации Q_a связана с температурой плавления вещества следующим образом:

$$Q_a = \frac{3k}{S} TS, \quad (1)$$

где $S = \frac{1}{S'}$; причем S' определяет долю частиц решетки, находящихся в нестационарном состоянии. Величины S' для солей щелочно-галоидного ряда приводятся Ждановым. Таким образом, может быть подсчитана величина Q_a с учетом нарушений за счет частиц, находящихся в нестационарном состоянии.

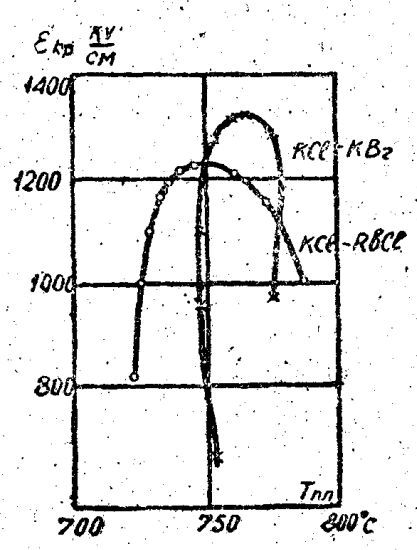
На рис. 12 представлена зависимость между величиной электрической прочности и энергией активации в произвольных единицах; между этими величинами получилась линейная зависимость. Необходимо заметить, что неучет поправки S', т. е. неучет нарушений решетки дает большие отклонения от данной зависимости, особенно для кристаллов, имеющих высокое значение прочности.

Согласно приведенному выражению (1) между энергией активации и температурой плавления кристалла существует прямая пропорциональность. Поэтому следует ожидать линейной зависимости между величиной электрической прочности и температурой плавления. Зависимость между этими величинами для кристаллов щелочно-галоидных солей представлена на рис. 13, где по оси ординат отложено значение величины электрической прочности, а по оси абсцисс—значение температуры плавления в °К. Учитывая разброс отдельных табличных данных о температурах плавления солей, линейную зависимость можно считать достаточно хо-



Зависимость между электрической прочностью и температурой плавления для кристаллов щелочно-галоидных солей.

Рис. 13



Зависимость электрической прочности от температуры плавления для твердых растворов.

Рис. 14

рошо выполняющейся для всех солей, исключая литиевой. Из литиевых солей имеются данные как об электрической прочности, так и о температуре плавления лишь для LiF, причем, согласно рис. 11, значения для этой соли резко выпадают из общей линейной зависимости.

Зависимость электрической прочности от температуры плавления для ряда твердых растворов была построена Богдановой [30]; она использовала данные нашей лаборатории, а также данные Хиппеля. Эта зависимость представлена на рис. 14, 15 и 16.

Зависимость между величиной электрической прочности и температурой плавления твердых растворов также получается линейной. Для диэлектриков, имеющих температуру плавления выше 730°C, получается обращение зависимости. В этом случае с повышением температуры плавления пробивная прочность уменьшается. Таким образом, приходится констатировать, что выведенное нами правило для ионных кристаллов, говорящее об увеличении пробивного напряжения кристалла при повышении температуры плавления, в применении к твердым растворам тех же солей соблюдается не во всех случаях.

Из других факторов, могущих влиять на энергию решетки, а следовательно, и на электрическую прочность кристалла, можно еще указать на пластическую деформацию и на температуру.

Зависимость между величиной электрической прочности и энергией решетки, представленная на рис. 14, указывает на то, что с уменьшением энергии решетки прочность должна уменьшаться. При пластической деформации энергия решетки уменьшается, что должно сопровождаться понижением электрической прочности. Однако это изменение энергии решетки за счет латентной энергии [31] мало́ и не превышает 1—2% величины энергии решетки. Связанное с этим изменением энергии решетки изменение прочности диэлектрика будет очень мало́ и трудно определи-

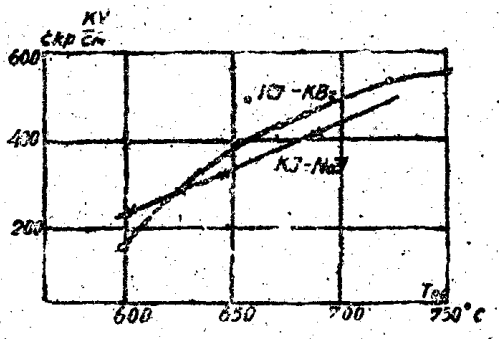


Рис. 15

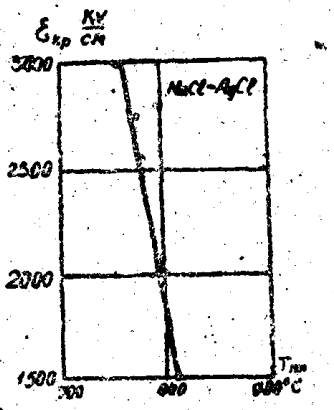


Рис. 16

Зависимость электрической прочности от температуры плавления для твердых растворов.

мо, что и наблюдалось в наших опытах с разрядами в кристаллах при наличии в них механических напряжений [13]. Что касается влияния температуры на электрическую прочность, то оно должно быть мало́, так как энергия решетки мало изменяется при изменении температуры. Это соображение подтверждается опытом.

Связь между величиной электрической прочности и энергией решетки приводит к зависимости электрической прочности от физических свойств диэлектрика и образующих его частиц, например, от постоянной решетки, коэфициента сжатия радиуса катиона и аниона и других величин.

Заключение

Изложенные выше материалы показывают, что пробивная прочность диэлектрика есть физическая характеристика, закономерно изменяющаяся при изменении его химического состава. Практически малые изменения химического состава диэлектрика (порядка 1—3%) не вызывают заметного изменения его электрической прочности. Электрическая прочность диэлектрика увеличивается с увеличением энергии закрепления наиболее слабо связанных электронов и при увеличении энергии и связи частиц, образующих решетку. Термическая обработка и механическая обработка диэлектриков не оказывают заметного влияния на их пробивную прочность, вероятно, вследствие малого изменения энергии решетки при таком воздействии на диэлектрик.

Нарушение сплошности диэлектрика (трещины, поры) значительно понижает его электрическую прочность.

Квантовые теории пытаются объяснять явления пробоя твердых диэлектриков, учитывая только величину энергии освобождения электрона и последующего накопления им энергии при движении в решетке.

Согласно этим теориям пробой является следствием значительного возрастания электронного тока и проплавления решетки. Теории не уделяют достаточного внимания рассмотрению последней стадии процесса пробоя — разрушения связей между частицами, образующими кристалли-

ческую решетку, пробою диэлектрика, поэтому в соответствующих формулах не находят себе отражения величины, характеризующие энергию связи между частицами решетки.

Приведенные нами экспериментальные закономерности для ионных кристаллов говорят о необходимости учета в теории электрического пробоя и молекулярных характеристик вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Av Hippel, Appl. Phys., 8, 815, 1937.
2. А. А. Соколов, Труды СФТИ, 4, 40, 1936. А. Ф. Иоффе. Полупроводники. ГТТИ, 1930.
3. П. С. Тартаковский. Внутренний фотоэффект в диэлектриках. ГТТИ, 1940.
4. А. Воробьев и А. Панов. Труды СФТИ. 4, 94, 1936.
5. Av Hippel, Zs. f. Phys., 88, 358, 1934.
6. П. Ф. Каньшин. Отчет о работе. Томск. СФТИ, 1940.
7. Н. Б. Богданова. Отчет о работе. Томск. ТИИ, 1941.
8. В. Д. Кузнецов. Физика твердого тела. Томск, Кубуч, 1932.
9. А. А. Воробьев. ДАН т. XXVI, № 8, 1940.
10. T. Akachira и A. Gemant Arch. f. El. 27, 577, 1933.
11. А. Ф. Вальтер и Л. Д. Инге. ЖТФ, 3, 851, 1933.
12. F. Koch, ETZ, 36, 85, 1915.
13. А. А. Воробьев. Диссертация. Томск. 1933 г. ЖТФ. 10, 1184, 1940.
14. W. Weiker, ETZ, P. 432 и 1422, 1924; 47, 174, 1926; Hescho Mitt., 18, 19, 1925; 24, 707, 1926.
15. Е. Н. Завадовская. Труды СФТИ (в печати) 1939.
16. П. П. Кобеко и И. В. Курчатов. Ж. РФХО 61, 379, 1929.
17. А. А. Воробьев. Электричество, 4, 22, 1940.
18. A. Gemant, Zs. f. Phys. 57, 523, 1932.
19. А. Иоффе. Физика кристаллов. ГИЗ. 1928.
20. А. А. Воробьев и А. К. Красин. ЖТФ 8, 1560, 1937.
21. А. К. Красин. Диссертация. Томск. СФТИ. 1940.
22. L. Inge и A. Walther, Zs. f. Phys. 64, 890, 1930; 71, 627, 1931.
23. А. С. Волк. Отчет о работе. СФТИ. Томск, 1936.
24. C. Zener, Proc. Roy Soc., A., 145, 523, 1934.
25. Ф. Ф. Волькенштейн. Труды ФИАН, 1, вып. 2, 128, 1937. H. Frolich, Proc. Roy Soc. A, 160, 230, 1937.
26. Av Hippel, Zs. f. Phys. 67, 707, 1931; 68, 309, 1931. 101, 680, 1936. R. Hilsch, Zs. f. Phys., 77, 427, 1932.
27. А. В. Иоффе и А. Ф. Иоффе. ДАН, XVI, № 2, 77, 1937.
28. А. Воробьев, ДАН № 8, 1940.
29. В. Жданов, ЖЭТФ, 8, 408, 1938. Труды СФТИ 4, 164, 1936.
30. Н. Б. Богданова. Отчет о работе. Томск. ТИИ. 1941. ЖЭТФ (в печати).
31. Н. Ф. Кунин и Г. В. Сенилов. Труды СФТИ 4, 132, 1936.

Е. Шмидт и В. Боас. Пластичность кристаллов. ГОНТИ, НКТП СССР, 1938.