

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ NaCl—KCl

М. С. ИВАНКИНА и А. Ф. ГОРОДЕЦКИЙ

Влияние примесей на величину электрической прочности твердых диэлектрических кристаллов по разному учитывается теориями электрического пробоя твердых диэлектриков.

Хиппель [1], рассматривая ударную ионизацию электронами, как основной процесс, приводящий к пробую, приходит к выводу, что примеси должны увеличивать электрическую прочность диэлектриков за счет нарушения примесями правильного хода потенциальной функции в кристалле. Последнее обстоятельство увеличивает вероятность захвата электронов.

Расчеты Фрелиха [2] приводят к тому, что электрическая прочность твердых диэлектриков находится в обратной зависимости от длины свободного пробега электронов. Введение примесей приводит к уменьшению средней длины свободного пробега электронов вследствие дополнительного рассеяния их полем инородных атомов. Результатом этого является рост электрической прочности.

Квантовые теории электрического пробоя твердых диэлектриков учитывают эффект примесей в изменении энергетического спектра решетки—именно в появлении дозволенных энергетических уровней в запретной зоне. Как следствие облегченного перехода электронов в зону проводимости следует ожидать снижения электрической прочности.

Выполненные Хиппелем [3] эксперименты с твердыми растворами KCl—RbCl и KCl—KBr показали, что зависимость пробивного напряжения от состава для системы KCl—RbCl выражается кривой с максимумом, а для системы KCl—KBr кривая дает возрастание пробивного напряжения вплоть до области распада твердого раствора. Наибольшее возрастание электрической прочности (около 30% по сравнению с чистыми компонентами) соответствует приблизительно одинаковому процентному содержанию обоих компонентов (рис. 1 и 2).

В системе NaCl—AgCl Хиппель и Ли [4] получили также возрастание электрической прочности почти в два раза при добавлении к NaCl до 15 мол. % AgCl (рис. 3).

Однако результаты, полученные Н. Б. Богдановой [5] для систем KJ—NaJ и KBr—KJ показали, что в названных системах электрическая прочность смешанных кристаллов понижается по отношению к ее значениям для чистых компонентов (рис. 4 и 5).

Это противоречие между результатами Богдановой и теоретическими выводами Фрелиха и Хиппеля было объяснено одним из нас [6] тем, что понижение электрической прочности в случае систем KJ—NaJ и KBr—KJ обусловлено распадом малоустойчивых твердых растворов, которыми являются указанные системы.

Чтобы проверить это предположение, было предпринято исследование системы NaCl—KCl, характеризующейся малой термодинамической устойчивостью, так как образование твердых растворов этой системы идет с очень большим поглощением тепла [7,8].

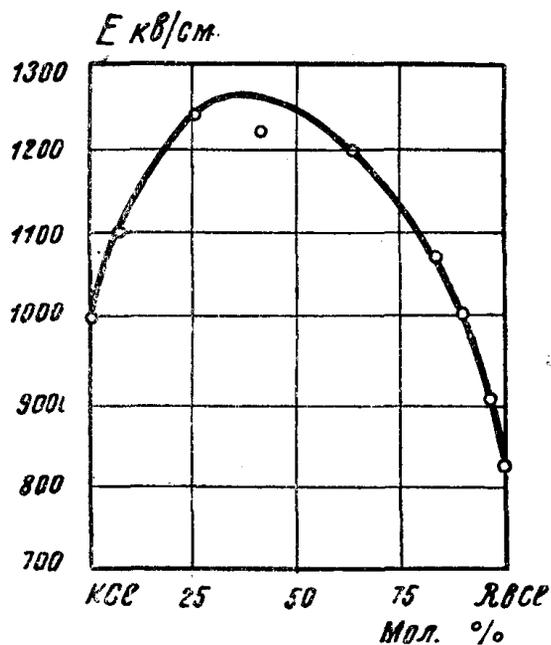


Рис. 1—Зависимость электрической прочности от процентного состава компонент системы KCl—RbCl (по Хиппелю).

Кроме того, следует отметить значительное различие ионных радиусов частиц, входящих в эту систему ($R_{Cl} = 1,81 \text{ \AA}$; $R_{Na} = 0,98 \text{ \AA}$; $R_K = 1,33 \text{ \AA}$), а также постоянных решетки ($d_{KCl} = 3,137 \text{ \AA}$; $d_{NaCl} = 2,812 \text{ \AA}$).

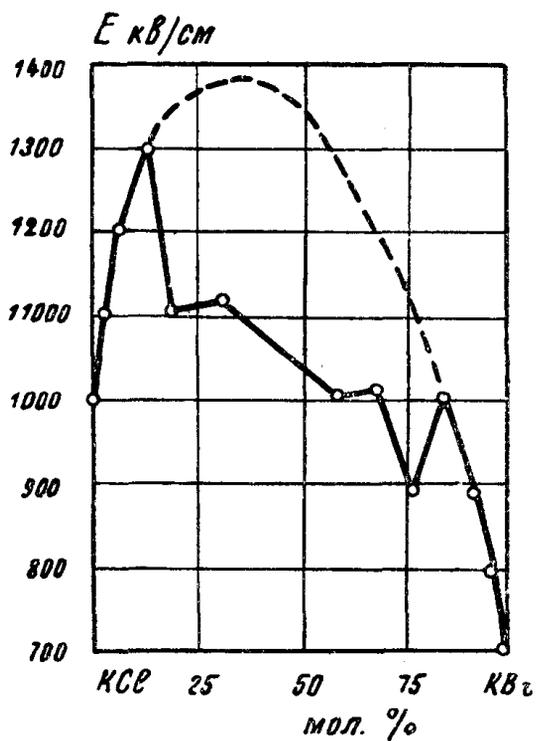


Рис. 2—Зависимость электрической прочности от процентного состава компонент системы KCl—KBr (по Хиппелю).

Можно было ожидать поэтому безусловного понижения электрической прочности для кристаллов состава, лежащего в области средних концентраций, но в области малых концентраций авторы ожидали хода, аналогичного рис. 2, для системы KCl—KBr.

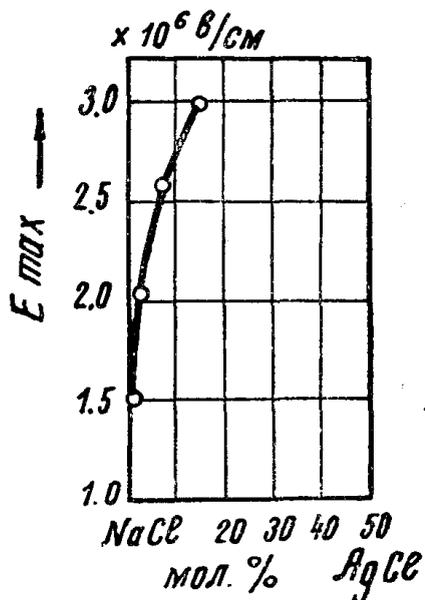


Рис. 3—Зависимость электрической прочности от процентного состава компонент системы NaCl—AgCl (по Хиппелю и Ли).

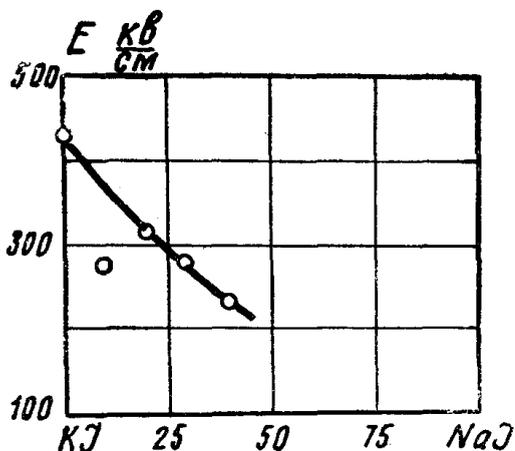


Рис. 4—Зависимость электрической прочности от процентного состава компонент системы KJ—NaJ (по Богдановой Н. Б.).

Для исследования выращивались из расплава монокристаллы твердых растворов KCl—NaCl различных концентраций по методу Киропулоса [9]. Кроме того, были выращены чистые монокристаллы KCl и NaCl.

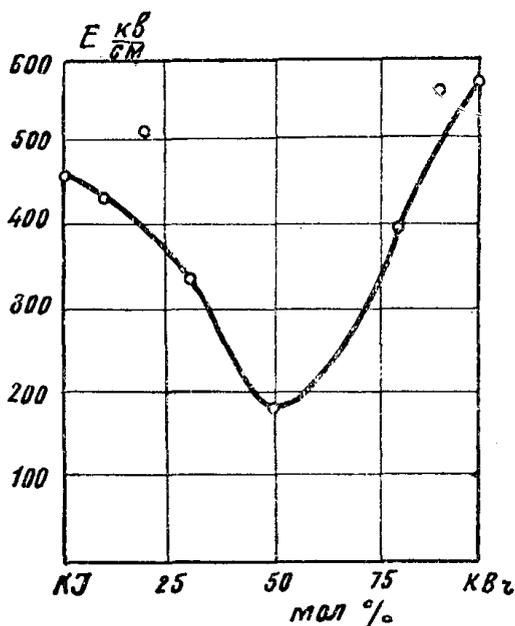


Рис. 5—Зависимость электрической прочности от процентного состава компонент системы KJ—KBr (по Богдановой Н. Б.).

Из монокристаллов изготовлялись образцы с полусферической лункой, диаметром 8—10 мм, против плоскости.

Шлифованием образцы доводились до средней толщины около 200 мкн, а затем путем испарения в вакууме наносились оловянные электроды.

Опыты были проведены на импульсном напряжении в лаборатории проф. А. А. Воробьева.

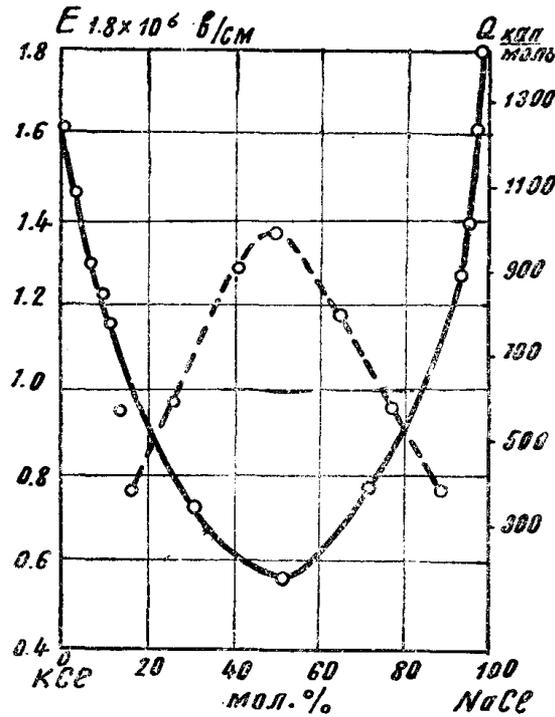


Рис. 6—Зависимость электрической прочности и разности теплот растворения механической смеси и твердого раствора от процентного состава компонент системы KCl—NaCl.

Осциллограмма импульса напряжения в момент пробоя фотографировалась. По виду осциллограмм можно было судить о качестве образцов и отбраковывать дефектные. Опыты велись при комнатной температуре. Образцы пробивались в трансформаторном масле.

Из данных табл. 1 и рис. 6 следует, что зависимость электрической прочности от состава для системы KCl—NaCl характеризуется кривой с минимумом.

Таблица 1

| Мол. % KCl в NaCl | Количество образцов | Электрическая прочность $\times 10^6$ в/см | | |
|-------------------|---------------------|--|---------|-------------|
| | | максимальная | средняя | минимальная |
| 100 | 25 | 1,66 | 1,14 | 0,65 |
| 97,5 | 21 | 1,48 | 0,914 | 0,59 |
| 95 | 26 | 1,28 | 1,09 | 0,69 |
| 92,5 | 21 | 1,22 | 0,94 | 0,63 |
| 90 | 23 | 1,18 | 0,83 | 0,60 |
| 87,5 | 22 | 0,95 | 0,77 | 0,56 |
| 70 | 10 | 0,78 | 0,58 | 0,25 |
| 50 | 42 | 0,58 | 0,43 | 0,24 |
| 30 | 15 | 0,72 | 0,69 | 0,25 |
| 7,5 | 27 | 1,28 | 0,88 | 0,56 |
| 5 | 21 | 1,41 | 1,21 | 0,80 |
| 2,5 | 39 | 1,62 | 1,2 | 0,72 |
| 0 | 27 | 1,82 | 1,46 | 1,12 |

Используя данные Жемчужного и Рамбаха [10], а также Курнакова и Жемчужного [8] о поглощенной при образовании твердого раствора энергии, мы нанесли на рис. 6 зависимость поглощенной энергии от состава (пунктирная линия) в виде кривой с максимумом.

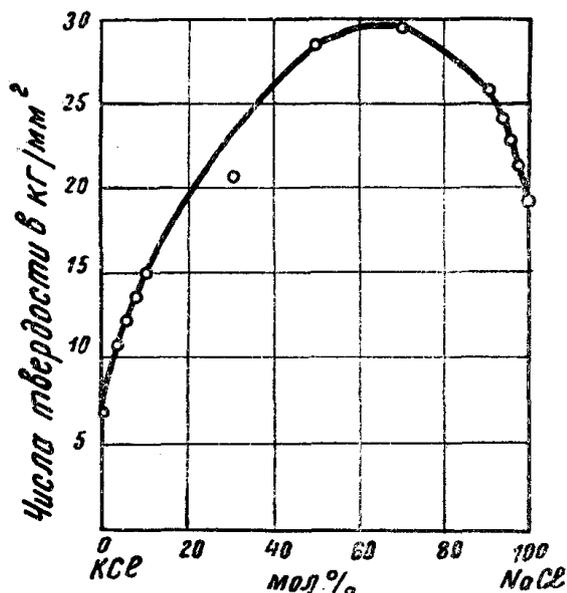


Рис. 7—Зависимость микротвердости от процентного состава компонент системы KCl—NaCl.

Таким образом, установленная в работе [6] зависимость между поглощенной теплотой, т. е. мерой неустойчивости системы, и электрической прочностью подтверждается и в рассматриваемом случае. Распад твердого раствора и возникновение вследствие этого неоднородности структуры, вероятно играет существенную роль во второй стадии электрического про-

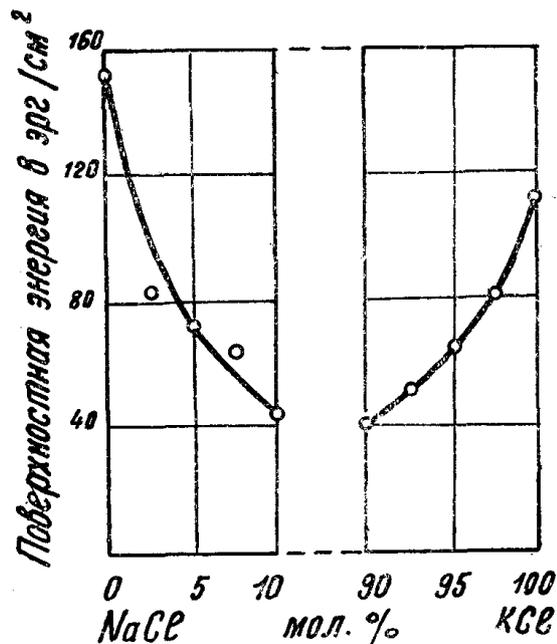


Рис. 8—Зависимость поверхностной энергии от процентного состава компонент системы KCl—NaCl (по Савинцеву П. А. и Куцепаленко В. В.).

боя, завершающейся нарушением связей между частицами диэлектрика, и, как следствие, разрушением его.

Аналогичные явления имеют место и при механическом разрушении. Поэтому такие характеристики как микротвердость и поверхностная энергия должны быть связаны определенным образом с электрической прочностью.

Измерение микротвердости наших образцов на приборе ПМТ—3 [11] показало (рис. 7), что зависимость между микротвердостью и составом в системе $KCl-NaCl$ выражается кривой с максимумом. Измерения проводились на образцах, подвергавшихся пробею. На каждом образце выполнялось 3—4 измерения в различных, произвольно-выбранных участках. Для каждой точки кривой бралось 4—5 образцов.

Ход кривой микротвердость—состав аналогичен ходу кривой поглощенная теплота—состав. Таким образом, понижение электрической прочности сопровождается в исследованной системе возрастанием микротвердости.

Исследование относительной поверхностной энергии монокристаллов системы $KCl-NaCl$, выполненное П. А. Савинцевым и В. В. Куцепаленко [12] показало, что поверхностная энергия монокристаллов твердых растворов убывает с ростом процентного содержания второго компонента (рис. 8).

Авторы объясняют этот эффект ослаблением связей в кристаллической решетке.

Следует думать, что и в этом случае сказывается неустойчивость системы и ее тенденция к самопроизвольному распаду.

Выводы

1. Электрическая прочность монокристаллов твердых растворов щелочно-галогидных солей уменьшается с возрастанием теплоты, поглощенной при образовании системы, т. е. с уменьшением ее устойчивости.

2. Механические характеристики (микротвердость и поверхностная энергия) находятся в закономерной связи с электрической прочностью.

Авторы благодарят А. А. Воробьева за полезные дискуссии и А. М. Трубицына за помощь при пробе образцов на его установке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hirpei A. v. J. Appl. Phys. 8, 815, 1937.
2. Fröhlich. H. Proc. Roy. Soc. Av. 172, 94, 1939.
3. Hirpel A. v. ZS. f. Physik, 88, 358, 1934.
4. Hirpel A. v. and G. M. Lee—Phys. Rev. 59, 824, 1941.
5. Богданова Н. Б. ЖЭТФ. 14, 30, 1944.
6. Городецкий А. Ф. Известия ТПИ, т. 71, 21, 1952.
7. Курнаков Н. С. Собрание избранных работ, т. 1 с 369, 1938.
8. Курнаков Н. С. и Жемчужный С. Ф. Изоморфизм соединений калия и натрия. Курнаков. Собрание избранных работ т. I, с 186, 1938.
9. Кублицкий А. М. и Голорец А. С. Искусственные монокристаллы. Издание АН СССР, 1935.
10. Жемчужный С. Ф. и Рамбах Ф. Известия СПБПИ, 12, 349, 1909.
11. Хрущев М. М. и Беркович Е. С. Приборы ПМТ—2 и ПМТ—3 для испытания на микротвердость. Издание АН СССР, 1950.
12. Савинцев П. А. и Куцепаленко В. В. Труды СФТИ, вып. 4, 1955.