

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВЯЗИ СВОЙСТВ ИОННЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ С ИХ СОСТАВОМ

А. А. ВОРОБЬЕВ

Общая теория свойств ионных диэлектриков, получивших большое практическое применение, отсутствует. Одной из наиболее общих характеристик вещества, связанной со всеми его свойствами, является энергия взаимодействия между частицами. Опытные данные показывают, что все остальные характеристики ионных диэлектриков определяются энергией решетки, величина которой для диэлектриков одного ряда характеризует их свойства.

Энергия решетки связана с поляризуемостью ионов и свойствами диэлектрика, определяемыми явлениями поляризации. С увеличением поляризуемости ионов, образовавших соединения металлов первой и второй групп таблицы Менделеева, уменьшается энергия кристаллической решетки (фиг. 1, 2), возрастает коэффициент преломления (фиг. 3, 4), диэлектрический коэффициент. Граница собственного поглощения в ультрафиолетовой и инфракрасной части спектра при уменьшении энергии решетки смещается в область более длинных волн. В более длинноволновую часть спектра смещается также максимум F -полосы поглощения, когда уменьшается энергия взаимодействия между ионами.

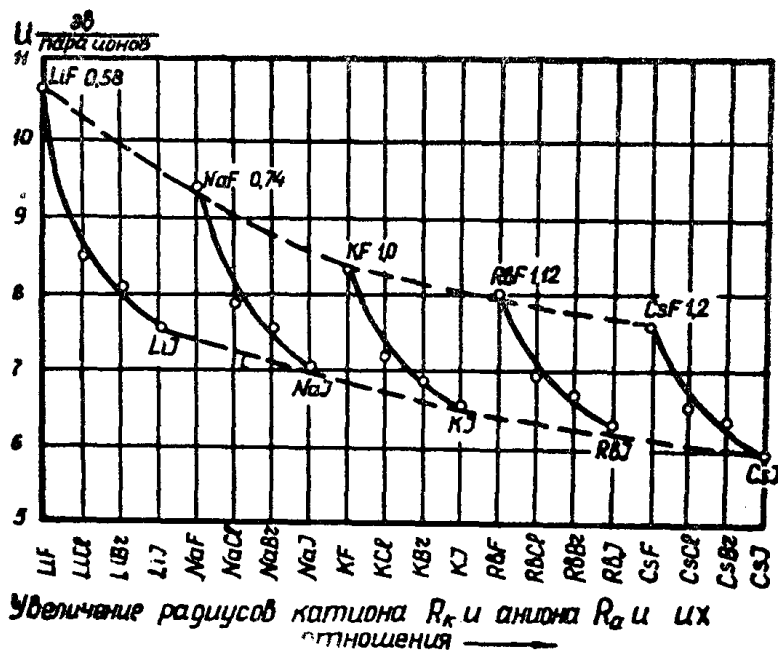
По данным Лефельда, Б. М. Гохберга, К. А. Водопьянова, А. П. Находной, В. И. Сарафанова и других, с увеличением энергии решетки возрастает энергия активации и уменьшается ионная электропроводность (фиг. 5, 6) и диэлектрические потери в ионных диэлектриках (фиг. 7, фиг. 8а и фиг. 8б).

Эти закономерности наблюдались для соединений металлов первой и второй групп, взятых в виде монокристаллов и спеченных порошков.

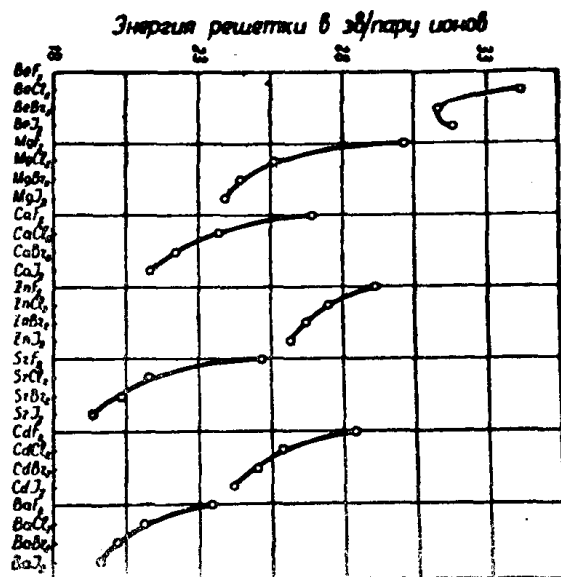
Электрическая прочность ионных кристаллов увеличивается с возрастанием энергии решетки (фиг. 9).

По измерениям А. Ф. Калганова, энергия, затрачиваемая при пробое твердых диэлектриков, увеличивается с возрастанием энергии решетки.

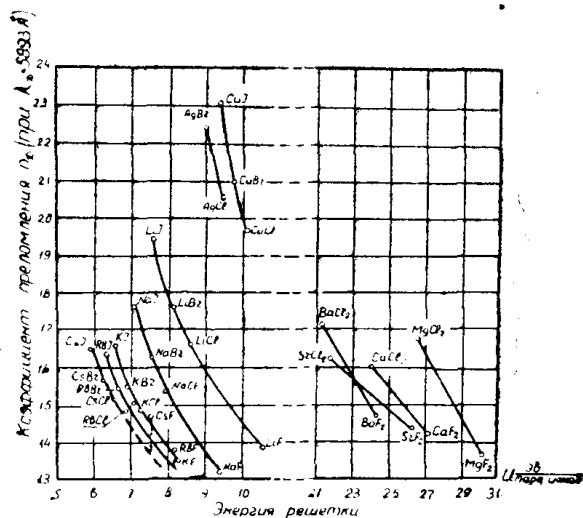
По измерениям В. Д. Кучина, электрическая прочность NaCl и KCl в области низких температур на постоянном напряжении и импульсах до 10^{-7} сек возрастает с повышением температуры. На импульсах $(2 \div 3) \cdot 10^{-8}$ сек $E_{пр}$ не зависит от температуры и превышает значение $E_{пр}$ при экспозиции 10^{-6} сек в 3 раза. Вольтвременные характеристики указанных ионных кристаллов при положительных темпера-



Фиг. 1. Изменение энергии кристаллической решетки щелочно-галогидных соединений с составом

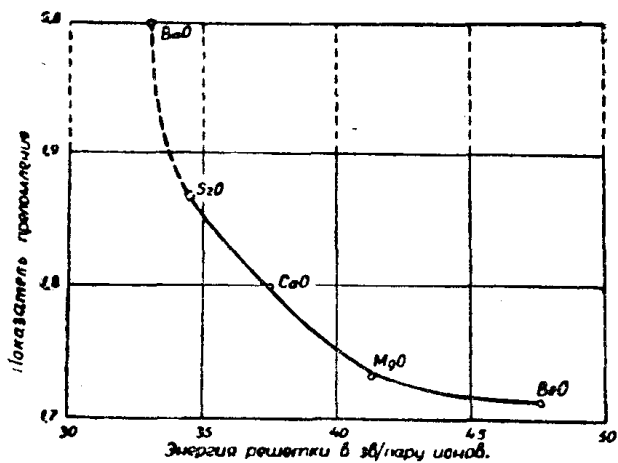


Фиг. 2. Изменение энергии кристаллической решетки галогидных соединений металлов второй группы табл. Менделеева в зависимости от состава

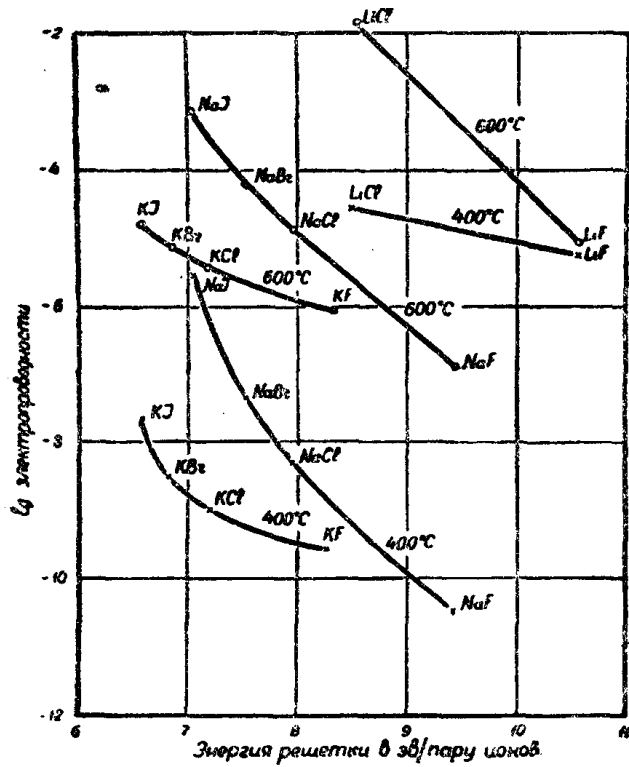


Фиг. 3. Зависимость показателя преломления n_D (при $\lambda_D = 5893 \text{ \AA}$) от энергии решетки для монокристаллов галоидных соединений металлов первой и второй группы (по измерениям Гессмана, Кана и Шокли)

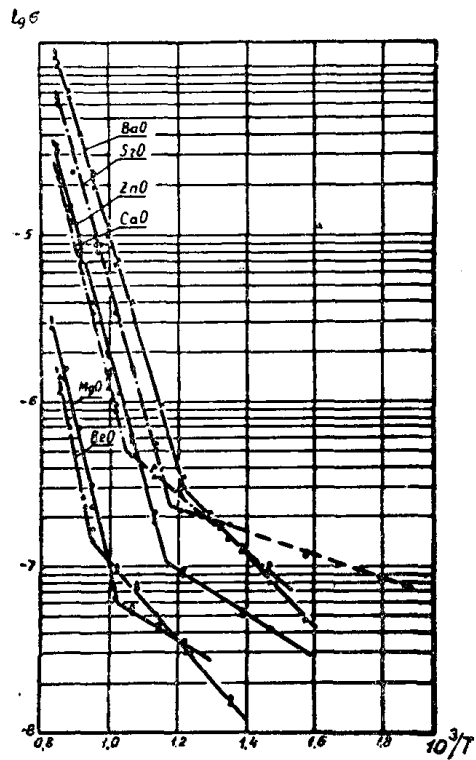
— структура решетки типа NaCl.
 - - - структура решетки типа CsCl



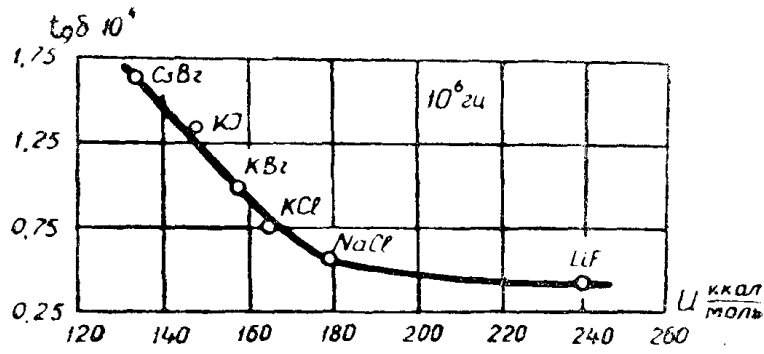
Фиг. 4. Зависимость показателя преломления от энергии решетки для оксидов металлов второй группы таблицы Менделеева



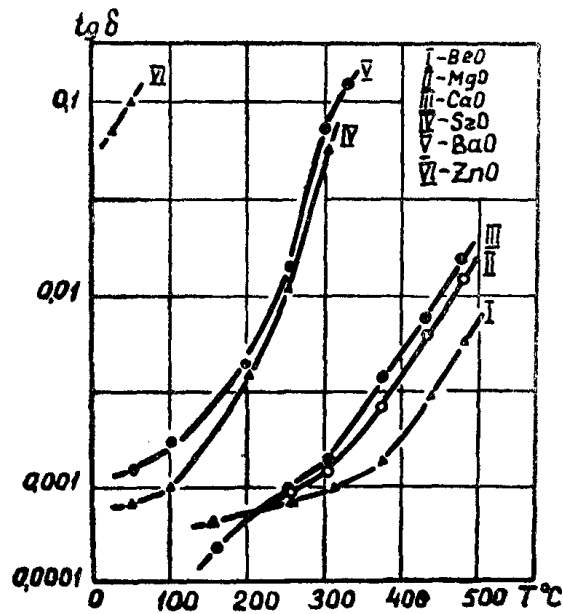
Фиг. 5. Зависимость логарифма электропроводности при $t^\circ = 400^\circ\text{C}$ (xxx) и $t^\circ = 600^\circ\text{C}$ (ooo) от энергии решетки для кристаллов щелочно-галогидных солей



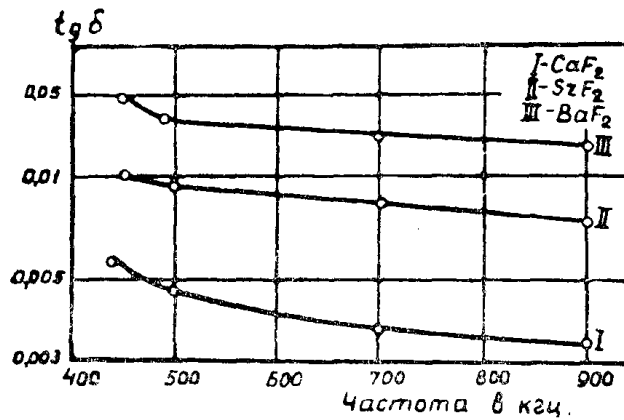
Фиг. 6. Зависимость логарифма удельной электропроводности окислов металлов второй группы от $\frac{10^3}{T}$



Фиг. 7. Зависимость $\text{tg } \delta$ от энергии решетки



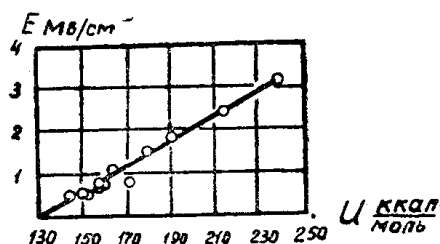
Фиг. 8а Зависимость $\text{tg } \delta$ от температуры для окислов металлов второй группы, при $f = 900$ кГц



Фиг. 8б. Зависимость $\text{tg } \delta$ от частоты для CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , при $t^\circ = 100^\circ\text{C}$

турах имеют минимум в области экспозиций 10^{-6} сек. При отрицательных температурах $E_{пр}$ вплоть до 10^{-7} сек не зависит от времени приложения напряжения. Это обстоятельство подтверждает предположение об ионной природе объемного заряда в ионных кристаллах при временах воздействия напряжения $10^{-5} \div 10^{-6}$ сек.

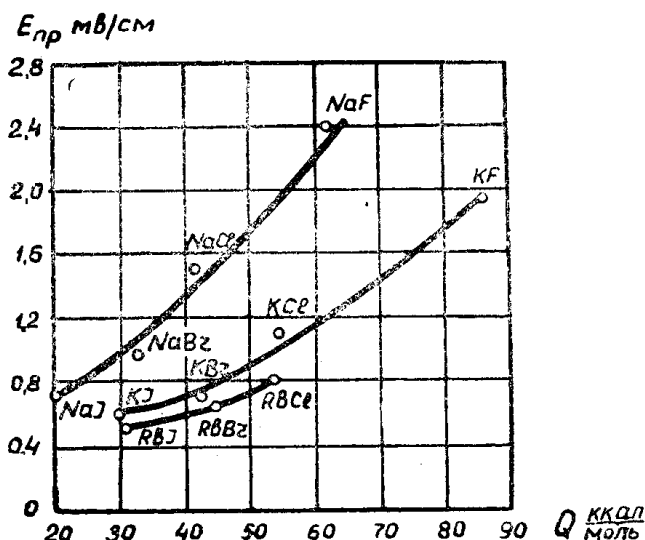
По осциллографическим измерениям Г. А. Андреева в области высоких температур для каменной соли наблюдается экспоненциальное снижение электрической прочности. Величина тормозного сопротивления в цепи образца не влияет на электрическую прочность при высоких температурах. В области температур, где наблюдается быстрое уменьшение электрической прочности ($125-175^\circ\text{C}$ для NaCl), наблюдается максимум тока и энергии формирования пробоя.



Фиг. 9. Зависимость между величиной электрической прочности щелочно-галогенидных солей и энергией кристаллической решетки

К. К. Сончик определил, что в однородном поле продолжительность процессов, приводящих к пробое кристалла, достигает 10^{-8} сек, уменьшаясь с увеличением электрической прочности.

Е. К. Завадовская установила связь между величиной электрической прочности и многими физико-химическими свойствами диэлектриков и внешними условиями. Электрическая прочность возрастает с повышением устойчивости химического соединения (фиг. 10), твер-



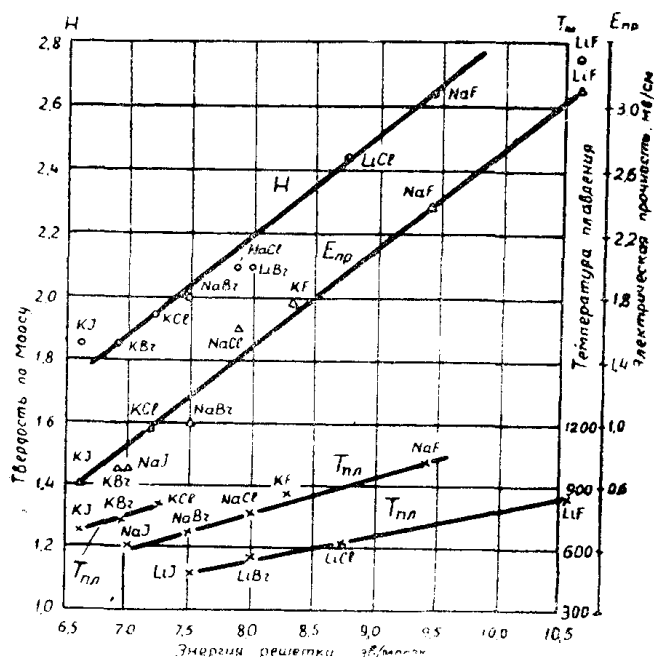
Фиг. 10. Электрическая прочность и теплота образования химических соединений в газообразном состоянии Q

дости, температуры плавления (фиг. 11), увеличением энергии закрепления наиболее слабосвязанных электронов в диэлектриках, уменьшением подвижности электронов и др. Объемный заряд повышает пробивное напряжение кристаллов.

По данным Г. А. Воробьева, электрическая прочность монокристаллов щелочно-галогенидных солей в однородном и неоднородном полях с увеличением времени воздействия напряжения от 10^{-8} сек бы-

ро понижается (фиг. 2, [5]). При экспозиции $10^{-7} - 10^{-6}$ сек E_{np} достигает минимума. Затем, вероятно, вследствие действия объемного заряда электрическая прочность монокристаллов несколько возрастает.

Вольтвременная зависимость для органического стекла с увеличением экспозиции монотонно уменьшается и не содержит области минимальных значений.



Фиг. 11. Зависимость твердости (Н) по Моосу, электрической прочности (E_{np}) и температуры плавления ($T_{пл}$ °С) от энергии решетки кристаллов щелочно-галогидных солей

Вольтвременная зависимость для кристаллов каменной соли содержащих центры окраски, лежит ниже, чем для неокрашенной соли. Фотопроводимость еще больше снижает вольтвременную характеристику кристаллов, чем центры окраски. Средняя скорость распространения разряда в монокристаллах составляет 10^6 см/сек (фиг. 12). Она возрастает с увеличением электрической прочности, перенапряжения и энергии решетки и уменьшается с толщиной образца.

При малых экспозициях в монокристаллах NaCl, KCl, KBr, KJ и органическом стекле Г. А. Воробьев наблюдал один и тот же эффект полярности: понижение U_{np} при положительной полярности острия. Такое же явление наблюдается при пробое воздуха. Это обстоятельство, а также пропорциональность скорости развития разряда постоянной кристаллической решетки указывают на преобладающую роль ударной ионизации в процессе пробоя твердых диэлектриков.

Электрическая прочность кристаллов в широком диапазоне экспозиций увеличивается с возрастанием энергии решетки.

А. Д. Щелоков обнаружил, что облучение дозой рентгеновских лучей вызывает увеличение проводимости каменной соли. Электропроводность облучаемого кристалла возрастает со временем и достигает некоторого установившегося значения.

Относительное возрастание электропроводности кристаллов при облучении рентгеновскими лучами с возрастанием температуры

уменьшается, исчезая совсем при 100—150°C. Энергия активации для добавляемой облучением проводимости имеет порядок сотых долей электронвольт, в то время как без облучения она порядка 0,8—1 эв.

С возрастанием энергии решетки кристаллов щелочно-галогидных солей уменьшается коэффициент поглощения рентгеновских лучей, интенсивность и продолжительность фосфоресценции видимым светом кристаллов при облучении рентгеновскими лучами. Кристаллы фтористого лития при облучении рентгеновским светом не флуоресцируют.

При определении коэффициента поглощения рентгеновских лучей в двухкомпонентных системах (монокристалл) $KCl-RbCl$, $KCl-KBr$, $NaCl-NaBr$ в зависимости от состава обнаружена положительная неаддитивность (коэффициенты поглощения системы больше, чем сумма коэффициентов поглощения компонент), в то время как для постоянной кристаллической решетки (по измерениям А. Н. Кислиной) наблюдается отрицательная неаддитивность. Оба факта находятся в качественном согласии.

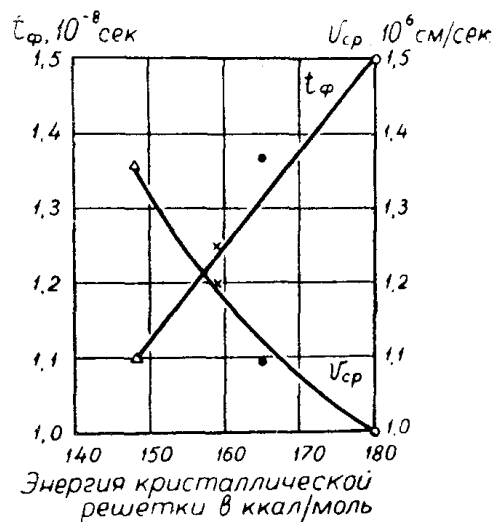
А. А. Воробьев, Н. А. Приходько, К. М. Кевролева и А. В. Астафуров измеряли электрическую прочность при разной экспозиции для льда в толстых и тонких слоях.

Электрическая прочность льда при коротких импульсах сравнима с прочностью каменной соли. По данным А. В. Астафурова, вольт-секундные характеристики для льда при разных толщинах имеют обычный ход. С увеличением толщины электрическая прочность льда уменьшается. Эффект полярности в неравномерном поле проявляется и в больших толщинах: электрическая прочность при отрицательной полярности импульса всегда выше, чем при положительной полярности.

В сильном электрическом поле лед люминесцирует. На фиг. 13 представлена фотография куска льда, светящегося в электрическом поле (импульс 100 кВ, поле — острие против плоскости, расстояние между электродами 7 см).

К. М. Кевролева показала, что электрическая прочность кристаллогидратов (гипса, медного купороса, талька и других кристаллов и прессованных порошков) зависит от числа молекул воды, входящей в кристаллическую решетку. Электрическая прочность кристаллогидратов возрастает с увеличением энергии решетки и уменьшением числа молекул воды.

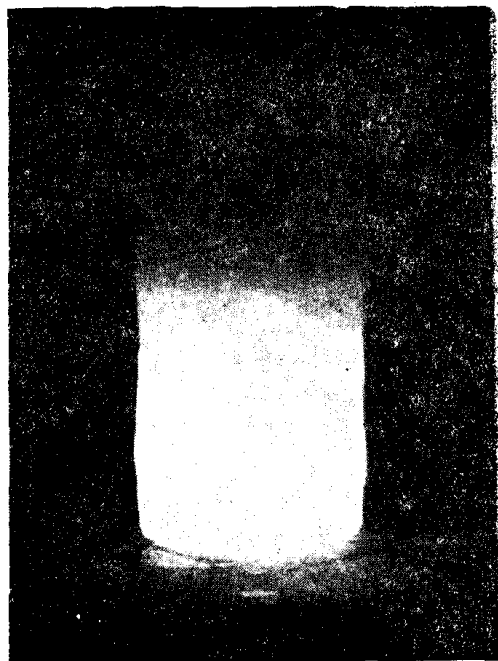
По данным А. М. Трубицына и Е. К. Завадовской, А. Н. Кислиной электрическая прочность и твердость монокристаллов твердых растворов повышается с увеличением устойчивости химического соединения и уменьшением количества тепла, поглощенного при образовании твердого раствора. Измерения М. С. Иванкиной показали, что наибольшее количество тепла поглощается при образовании эквимольного твердого раствора, который, таким образом, будет



Фиг. 12. Зависимость времени формирования разряда (t_ϕ) и средней скорости развития разряда ($V_{ср}$) от энергии решетки кристаллов $NaCl$ (oo), KCl (..), KBr (xx) и KJ (ΔΔ)

наименее прочным из всех соединений данной системы. По мере хранения раствора происходит его старение, сопровождающееся уменьшением количества тепла, поглощенного при образовании твердого раствора.

В исследованиях А. Н. Кислиной и Н. В. Бейнарович показано изменение постоянной решетки, коэффициента преломления в зависи-



Фиг. 13. Фотография льда, находящегося в электрическом поле

мости от состава твердого раствора и времени хранения. Если после изготовления монокристаллов твердых растворов некоторых систем величина коэффициента преломления света отличается от вычисленных по правилу аддитивности, то с течением времени хранения кристаллов она изменяется и достигает значений, получаемых по правилу смешения.

Измерения электропроводности монокристаллов твердых растворов и механических смесей для щелочно-галоидных соединений, произведенные Е. К. Завадовской, Бургаевым, А. П. Боровиковой, измерение диэлектрических потерь, произведенное К. А. Водопьяновым, М. А. Кривовым, Г. И. Галибиной, данные по электрической прочности, полученные Хиппелем, Хиппелем и Ли, А. М. Трубицыным, Л. Г. Корецким, А. Н. Кислиной и другими для монокристаллов щелочно-галоидных соединений, позволили установить правила, по

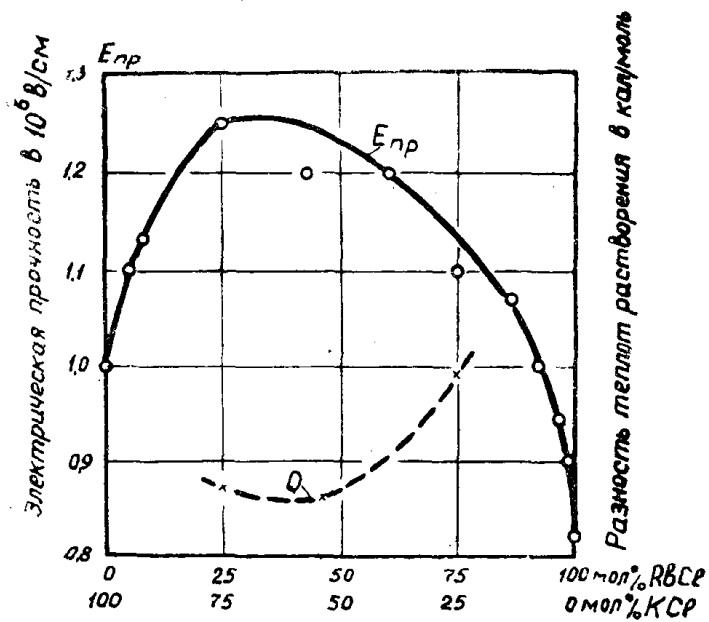
которым изменяются свойства твердых растворов и их старение в зависимости от состава.

Физические свойства твердых растворов связаны с теплотой, поглощенной при их образовании, которая изменяется в зависимости от химического состава или по кривой с минимумом, или по кривой с максимумом в области приблизительно равного состава компонент. С уменьшением тепла, поглощаемого при образовании твердого раствора, возрастает его температура плавления, электрическая прочность (фиг. 14), уменьшаются электропроводность и диэлектрические потери (фиг. 6 [6]).

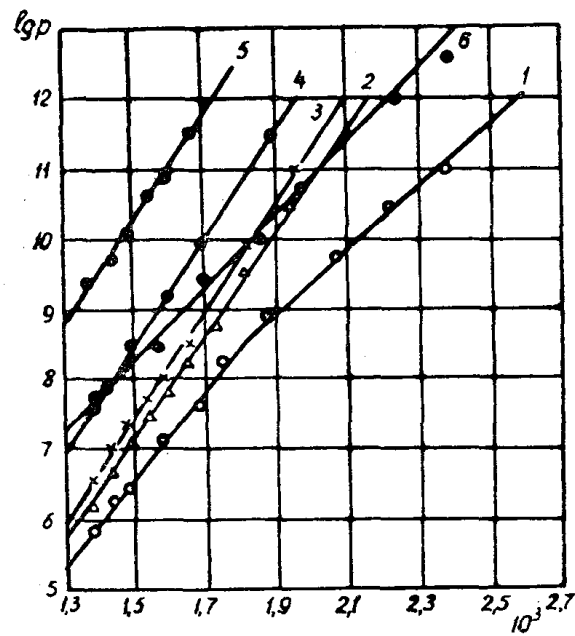
Н. П. Богородицкий, А. И. Августиник, Н. С. Анцелевич, Г. И. Сканави, В. И. Сарафанов изучали электрические свойства сплавов окислов металлов, образующих сложные многофазные системы.

Двуокись циркония образует с окисью кальция твердые растворы при температуре порядка 1700°C .

На фиг. 15 и 16 представлено, по измерениям А. И. Августиника и Н. С. Анцелевич, изменение с температурой сопротивления при постоянном напряжении и диэлектрических потерь при частоте 10^6 гц с составом для системы $\text{CaO} - \text{ZrO}_2$. Характер температурной зависимости свидетельствует об ионной природе рассмотренных процессов. С увеличением концентрации окиси кальция в образцах возрастает их сопротивление и уменьшаются диэлектрические потери составов. Минимальное значение потерь и электропроводности соответствует



Фиг. 14. Зависимость электрической прочности и разности теплот растворения в воде механической смеси и твердого раствора (Q) от состава для монокристаллов системы $KCl-RbCl$

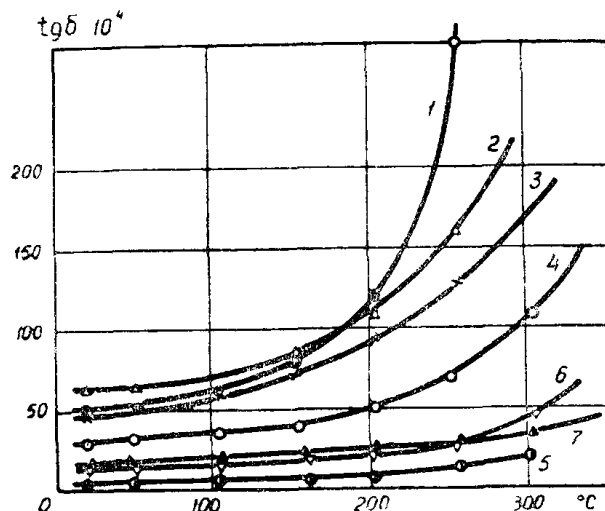


Фиг. 15. Зависимость логарифма удельного сопротивления системы $CaO-ZrO_2$ от температуры. Содержание CaO в системе: кривая 1—10%; 2—20%; 3—30%; 4—40%; 5—50%; 6—5%

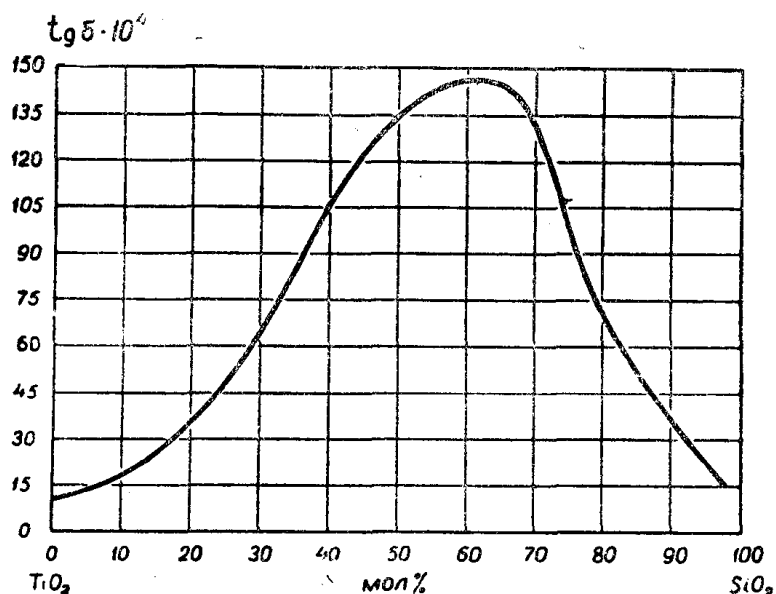
составу с равным содержанием компонент (кривая 5), когда образуется химическое соединение CaZrO_2 .

На фиг. 17 представлена зависимость диэлектрических потерь при частоте 10^6 гц и температуре 100°C для системы $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ по Н. П. Богородицкому.

В области равного содержания компонент наблюдается максимум диэлектрических потерь, связанный с образованием твердых растворов компонент в этой области и разрыхлением решетки.



Фиг. 16. Зависимость $\text{tg} \delta$ системы $\text{CaO}-\text{ZrO}_2$ от температуры. Содержание CaO в системе: 1—10%; 2—20%; 3—30%; 4—40%; 5—50%; 6—60%; 7—80%.



Концентрационная зависимость $\text{tg} \delta$ при $t=100^\circ\text{C}$ для системы $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ при $f=1 \cdot 10^6$ гц.

Фиг. 17. Зависимость $\text{tg} \delta$ системы $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ от химического состава. $t=100^\circ\text{C}$; $f=10^6$ гц (по Н. П. Богородицкому).

Для сложных сплавов окислов металлов и механических смесей компонент наблюдаются те же простые закономерности, что и для систем, образованных из соединений металлов первой группы. Электри-

ческие свойства механических смесей изменяются с составом аддитивно. Свойства твердых растворов изменяются в зависимости от энергии закрепления ионов. При равном содержании компонент и наибольшем ослаблении энергии связи ионов наблюдается максимум диэлектрического коэффициента, диэлектрических потерь и электропроводности.

Диэлектрические потери обуславливаются физическими процессами, связанными с поляризацией диэлектрика, неоднородностью структуры, наличием проводящих и полупроводящих включений, сквозной проводимостью и др.

Н. П. Богородицкий считает, что наибольшего внимания среди возможных механизмов диэлектрических потерь в керамических материалах на высоких частотах заслуживают диэлектрические потери, обусловленные смещением ионов структуры в электрическом поле высокой частоты—поляризацией (ионные релаксационные потери). Последнее вызывается тем, что потери за счет сквозной проводимости в большей части керамических материалов малы, а потери за счет включений могут быть исключены при надлежащей технологии.

Ионные релаксационные потери обуславливаются перемещениями ионов под влиянием переменного электрического поля в связи с их тепловым движением и должны зависеть от структуры материала, характера упаковки ионов в решетке. В настоящее время диэлектрические потери, связанные со смещением ионов, благодаря большой чувствительности методов измерений наблюдаются почти для всех ионных соединений, в том числе ионных кристаллов.

Примеси в ионных кристаллах, ослабляя энергию связи ионов, вызывают увеличение диэлектрических потерь.

Н. П. Богородицкий, В. А. Иоффе и др. показали, что в стеклах роль диэлектрических потерь, обусловленных смещением ионов (релаксационные потери), настолько значительны, что даже в области низких температур наблюдается ясно выраженная зависимость диэлектрических потерь от температуры.

Закономерности диэлектрических потерь, связанных со смещением ионов в стеклах и кристаллах, должны учитываться при выборе компонент керамических материалов, окислов металлов и их соединений.

Изменения физических свойств монокристаллов и спеченных порошков с составом в различных внешних условиях позволяют понять закономерности для сложных технических диэлектриков и рекомендовать направление поисков диэлектриков с необходимыми свойствами.

Высокой температурой плавления, малой теплопроводностью, большой механической и электрической прочностью, малой электропроводностью, малыми потерями и малым диэлектрическим коэффициентом обладают ионные диэлектрики с большим значением энергии решетки и смеси, образованные с меньшим поглощением тепла.

П. А. Савинцев установил связь физико-химических свойств кристаллов с ионной концентрацией α :

$$\alpha = \frac{D}{M} \cdot 10^3,$$

(где D —плотность, M —молекулярный вес кристалла). Для ионных кристаллов установлено, что с увеличением ионной концентрации увеличивается электрическая прочность, объемное сопротивление кристаллов, энергия активации, теплота плавления, теплота сублимации, теплота образования твердого соединения.

С увеличением ионной концентрации уменьшается коэффициент преломления света, коэффициент линейного расширения, диэлектрические потери. С ионной концентрацией связаны и механические свойства кристаллов.

С увеличением ионной концентрации растет твердость кристаллов, определенная по способам царапания, сверления, затухающих колебаний, шлифования.

С увеличением ионной концентрации увеличивается модуль сдвига, модуль Юнга, давление истечения.

Установлено, что с увеличением ионной концентрации уменьшается теплоемкость кристаллов, энтропия, теплота гидратации.

Ионная концентрация связана с свойствами жидких диэлектриков. С возрастанием ионной концентрации уменьшается электрическая прочность гомологического ряда жидких диэлектриков.

Удачным оказалось использование ионной концентрации для определения свойств кристаллов с примесями. Установлена связь ионной концентрации с электрической прочностью, диэлектрическими потерями, электропроводностью, диэлектрической проницаемостью, теплотой образования твердого раствора.

Ионная концентрация связана с температурой плавления двойных и тройных эвтектик, с температурным коэффициентом твердости сплавов.

Пользуясь экспериментальными данными А. И. Августиника и Н. С. Анцеливич, П. А. Савинцев показал, что в твердых растворах систем ZrO_2-MgO и ZrO_2-CaO с увеличением ионной концентрации растет диэлектрическая проницаемость, а диэлектрические потери и проводимость уменьшаются.

Найденные зависимости подтверждают значительное влияние основной кристаллической структуры на свойства кристаллов. Ионная концентрация может рассматриваться как совокупная характеристика многих свойств кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев А. А. Физические свойства ионных кристаллических диэлектриков (в печати).
2. Белянкин Д. С., Лапин В. В., Торопов Н. А. Физико-химические системы силикатной технологии. Промстройиздат, 1954.
3. Богородицкий Н. П. Диэлектрические потери в радиокерамике. Доклады научно-технического совещания по радиокерамике. Ленинград, 1955.
4. Скандави Г. И. Физика диэлектриков Г. Т. И. 1949.
5. Воробьев А. А., Воробьев Г. А. Импульсный пробой твердых диэлектриков (настоящий сборник).
6. Потахова Г. И. Диэлектрические потери в твердых растворах щелочно-галогенных кристаллов на высокой частоте (настоящий сборник).