

## УСТОЙЧИВОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЩЕЛОЧНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ И ИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ

Т. К. КОЧЕРБАЕВ

(Представлена профессором доктором Е. К. Завадовской)

В данной работе приводятся экспериментальные результаты по исследованию импульсной электрической прочности твердых растворов системы  $KBr-KJ$  и  $NaCl-KCl$  и величины электрической прочности эквимольных твердых растворов некоторых систем щелочных галогенидов относительно электрической прочности их компонент с большой энергией решетки и относительно значения  $E_{пр}$  этих твердых растворов, соответствующего аддитивному ее изменению в зависимости от их состава. Также рассматриваются составы твердых растворов этих систем, имеющих наибольшую электрическую прочность, и эти составы сравниваются с составами, соответствующими критической точке взаимного растворения компонент в твердом состоянии. Приводятся результаты исследования влияния отжига на электрическую прочность твердых растворов системы  $NaCl-KCl$ .

### Устойчивость твердых растворов щелочных галогенидов

Известно [1], что твердые растворы двойных систем щелочных галогенидов образуются с поглощением определенного количества энергии, которая называется теплотой их образования.

Теплота образования твердых растворов двойных систем щелочных галогенидов в зависимости от их состава изменяется по кривой с максимумом в эквимольном или близком к нему составе [2—4].

Величина теплоты образования твердых растворов в известной мере является показателем их устойчивости. Величина теплоты образования эквимольных твердых растворов, независимо от того, что замещается, ионы галогена или металла, связана с разностью параметров кристаллической решетки их компонентов. Чем больше отличаются параметры решетки компонентов, тем больше величина теплоты образования у соответствующего эквимольного твердого раствора. Для образования непрерывных твердых растворов весьма важно, чтобы параметры решетки компонентов, а следовательно, радиусы замещающего и замещаемого ионов отличались не очень сильно.

Рентгенографическими исследованиями твердых растворов щелочных галогенидов было показано [5, 6], что если параметры решетки компонентов в двойной системе отличаются не более чем на 6%, то такие

компоненты образуют непрерывные твердые растворы во всех составах при комнатной температуре. Если это отличие составляет более 6%, то соответствующие компоненты неполностью взаимно растворимы при комнатной температуре или образуют эвтектики. В последнем случае твердые растворы, полученные закалкой с высокой температурой (во время их выращивания), являются неустойчивыми при комнатной температуре и при создании благоприятных условий для диффузии ионов в кристаллической решетке, например, при нагреве в области температур ниже кривой растворимости компонентов, в зависимости от времени нагрева при данной температуре частично или полностью распадаются на равновесные фазы.

Компоненты системы  $KCl-PbCl$  и  $KCl-KBr$  образуют непрерывные твердые растворы при комнатной температуре [6, 8—10].

Компоненты системы  $NaCl-KCl$  не образуют при комнатной температуре гомогенных твердых растворов [6, 7, 11] и координатами критической точки взаимного растворения компонентов на диаграмме состояния этой системы [11] являются  $502 \pm 2^\circ C$  и 36 мол. %  $KCl$ .

Для системы  $KBr-KJ$  неизвестна критическая точка взаимного растворения ее компонент в твердом состоянии. Результаты рентгенографических исследований [6, 12] показывают, что при комнатной температуре компоненты этой системы образуют непрерывные твердые растворы только при малых содержаниях одного компонента в другом.

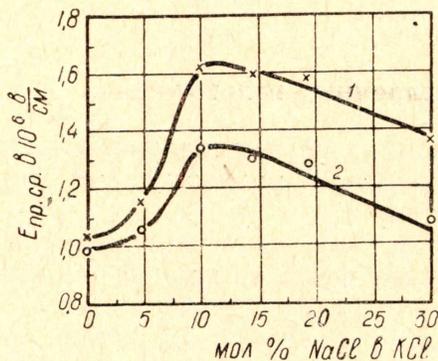


Рис. 2. Зависимость электрической прочности твердых растворов, полученных добавкой  $NaCl$  в  $KCl$ , от их состава: кривая 1 — для закаленных твердых растворов; кривая 2 — для твердых растворов, отожженных при  $240^\circ C$  в течение 10 часов.

системы  $KBr-KJ$  и  $NaCl-KCl$ , выращенных с последующей закалкой в воздухе с температурой  $520-530^\circ C$ , с электрической прочностью твердых растворов системы  $KCl-KBr$  и  $KCl-PbCl$ .

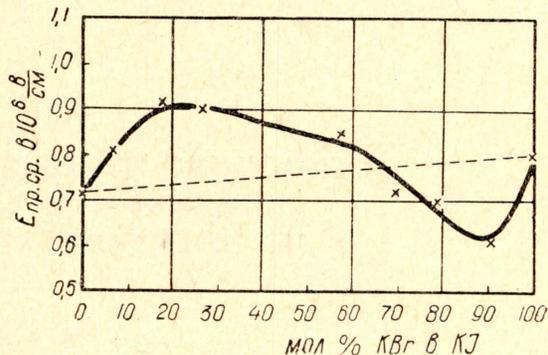


Рис. 1. Зависимость электрической прочности твердых растворов системы  $KBr-KJ$  от их состава.

Согласно [6] при комнатной температуре  $KBr$  до 20 мол. % полностью растворимы в кристаллической решетке  $KJ$ . По результатам работы [12] в твердых растворах системы  $KBr-KJ$  с составами между 34 и 93 мол. %  $KBr$ , находящихся в равновесном состоянии, соответствующем комнатной температуре, имеются области их расслоения, т. е. распада. Разность параметров решетки компонент выше указанных систем приведена в работе [6].

В работе [7] показано, что для получения твердых растворов из малоизоморфных компонент, как  $KCl$  и  $NaCl$ , следует использовать метод закалки во время их выращивания с высокой температурой.

Ниже мы сравниваем электрическую прочность твердых растворов

## Электрическая прочность твердых растворов щелочных галогенидов

Электрическая прочность твердых растворов системы  $\text{KCl—RbCl}$  [13] и  $\text{KCl—KBr}$  [14] в зависимости от их состава изменяется, как их теплота образования, по кривой с максимумом в составах, близких к эквимолярному.

Ниже мы приводим результаты исследования зависимости электрической прочности ( $E_{\text{пр}}$ ) твердых растворов системы  $\text{KBr—KJ}$  и  $\text{NaCl—KCl}$  от их состава и сравниваем относительные величины  $E_{\text{пр}}$ , полученные для эквимолярных твердых растворов системы  $\text{KBr—KJ}$  и  $\text{NaCl—KCl}$ , с такими же величинами, полученными для эквимолярных твердых растворов системы  $\text{KCl—KBr}$  и  $\text{KCl—RbCl}$ .

В исследованных нами твердых растворах системы  $\text{KBr—KJ}$  и  $\text{NaCl—KCl}$  исходными материалами служили  $\text{KBr}$  марки «ЧДА» и  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KJ}$  марки «ХЧ». Твердые растворы выращивались по методу Киропулоса с последующей закалкой в воздухе от  $520\text{—}530^\circ\text{C}$  до комнатной температуры в течение 5—6 минут. Состав твердых растворов системы  $\text{KBr—KJ}$  определялся с помощью потенциометрического титрования по содержанию галоида в кристалле с точностью 1—2%. Состав твердых растворов системы  $\text{NaCl—KCl}$  определялся фотометрированием пламени с помощью монохроматора УМ-2 и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-22 с точностью  $\pm 2\%$ . Электрическая прочность твердых растворов определялась по методике, описанной в работе [14]. Толщина образцов составляла 100 мк. Использовались графитовые электроды, и диаметр электродов составлял 0,8 мм.

Исследование электрической прочности твердых растворов системы  $\text{KBr—KJ}$  показало, что добавки  $\text{KBr}$  в  $\text{KJ}$  до 20—25 мол% увеличивают  $E_{\text{пр}}$ , а добавки  $\text{KJ}$  в  $\text{KBr}$  до 10 мол% понижают ее. Полученные результаты приведены на рис. 1.

Аналогичная зависимость  $E_{\text{пр}}$  от состава твердых растворов получена и для системы  $\text{NaCl—KCl}$ . Результаты исследования приведены на рис. 2 и 3.

Добавки  $\text{NaCl}$  в  $\text{KCl}$  до 10 мол% повышают электрическую прочность. При дальнейшем увеличении содержания  $\text{NaCl}$  в  $\text{KCl}$  электрическая прочность постепенно снижается. Электрическая прочность твердого раствора 10 мол%  $\text{NaCl—KCl}$  выше по сравнению с  $E_{\text{пр}}$  закаленного кристалла  $\text{KCl}$  на 36,5%, и эта разность составляет 43,3% относительно электрической прочности кристалла  $\text{KCl}$ , выращенного с последующим медленным охлаждением. Добавки  $\text{KCl}$  в  $\text{NaCl}$ , начиная с состава 2,5 мол%, понижают электрическую прочность. Добавка 12 мол%  $\text{KCl}$  в  $\text{NaCl}$  понижает среднее значение  $E_{\text{пр}}$  на 21,8%.

Полученные зависимости  $E_{\text{пр}}$  твердых растворов системы  $\text{KBr—KJ}$  и  $\text{NaCl—KCl}$  от их состава показывают, что добавки компоненты, имеющей большую энергию решетки и соответственно больший ионизацион-

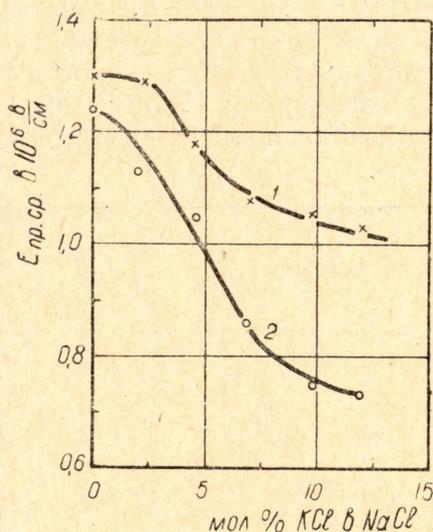


Рис. 3. Зависимость электрической прочности твердых растворов, полученных добавкой  $\text{KCl}$  в  $\text{NaCl}$ , от их состава: кривая 1 — для закаленных твердых растворов; кривая 2 — для твердых растворов, отожженных при  $240^\circ\text{C}$  в течение 10 часов.

ный потенциал замещающего иона, повышают электрическую прочность компоненты с меньшей энергией кристаллической решетки и наоборот. Эти результаты подтверждают предположение [15] о том, что электрическая прочность щелочно-галогидных солей должна увеличиваться при неизменном галоиде и замещении ионов металла ионами, обладающими большим ионизационным потенциалом, а также соответствует утверждению [15], что ослабление кристаллической решетки при введении примесей с большими ионными радиусами понижает электрическую прочность. Компоненты малоустойчивых при комнатной температуре твердых растворов отличаются от компонент устойчивого твердого раствора не только большой разностью параметров их кристаллической решетки, но они отличаются также сравнительно большой разностью ионизационных потенциалов замещаемых и замещающих ионов. Сравнения результатов, полученных для закаленных и отожженных (рис. 2 и 3) при температуре 240°C (находящейся ниже кривой растворимости компонент) в течение 10 часов, показывают, что  $E_{пр}$  малоустойчивых при комнатной температуре твердых растворов связана также со степенью взаимного растворения их компонент в твердом состоянии.

В табл. 1 приведены разности параметров решетки компонентов  $\Delta a$  для вышеуказанных систем по результатам работы [6]; разности энергии ионизации  $\Delta U$  замещаемого и замещающего ионов [16]; величины теплоты образования эквимольных твердых растворов  $Q$ ; концентрация дефектов типа Шоттки  $n_0$  в эквимольных твердых растворах соответствующих систем, а также величины повышения электрической прочности эквимольных твердых растворов относительно  $E_{пр}$  их компонент с большей энергией решетки  $\Delta E_1$  и относительно значения  $E_{пр}$ , соответствующего ее значению при аддитивном изменении в зависимости от их состава  $\Delta E_2$  в процентах. Из этой таблицы видно, что с повышением устойчивости систем увеличивается величина положительного отклонения  $E_{пр}$  эквимольных твердых растворов от ее значения при аддитивном изменении в зависимости от состава.

Таблица 1

Система	$\Delta a$ , %	$\frac{Q, \text{ кал}}{\text{моль}}$	$\Delta U$ , эВ	$n_0$ , %	$\Delta E_1$ , %	$\Delta E_2$ , %
KCl — RbCl	4,51	203 [4] 217 [2]	4,31	0,8 [20]	23 [13]	26,8 [13]
KCl — KBr	4,64	232 [4] 234 [2]	0,12	0,7 [21]	7	11,8
KBr — KI	6,96	560 [17] 390 [18]	0,37		5,3	6
NaCl — KCl	10,95	1046 [11]	15,48	0,8 [11]	—	—

Мы не определяли электрическую прочность эквимольного твердого раствора системы NaCl—KCl, так как ввиду существования большого внутреннего напряжения в них нам не удалось изготовить образцов. Среднее значение  $E_{пр}$  твердого раствора 30 мол % NaCl в KCl, который был предельным составом в отношении получения образцов, выше лишь на 4,4% по сравнению со средним значением  $E_{пр}$  кристалла NaCl.

В табл. 2 приведены критические точки взаимного растворения компонент при твердом состоянии для систем KCl—RbCl, KCl—KBr и NaCl—KCl и составы, которым соответствует наибольшее среднее

значение  $E_{\text{пр}}$  и величины повышения  $\Delta E_m$  среднего значения  $E_{\text{пр}}$  этих составов (в процентах) по сравнению со средним значением  $E_{\text{пр}}$  компоненты, обладающей большей энергией решетки. Из этой таблицы видно, что для системы  $\text{KCl}-\text{RbCl}$  и  $\text{KCl}-\text{KBr}$  составы, имеющие наибольшее среднее значение  $E_{\text{пр}}$ , ближе к составам, соответствующим критической точке взаимного растворения их компонент, а для системы  $\text{NaCl}-\text{KCl}$  наибольшее среднее значение  $E_{\text{пр}}$  соответствует составу, богатому  $\text{KCl}$ , тогда как критическая точка взаимного растворения ее компонент соответствует составу 36 мол %  $\text{KCl}$ .

В изменении  $E_{\text{пр}}$  в зависимости от состава твердых растворов системы  $\text{KBr}-\text{KJ}$  наибольшее ее значение соответствует (близко) к предельному составу, указанному в работе [6], в котором  $\text{KBr}$  полностью растворим в решетке  $\text{KJ}$  при комнатной температуре.

Таблица 2

Система	Критическая точка взаимного растворения компонент			Состав, имеющий наибольшую $E_{\text{пр.ср}}$	$\Delta E_m$ , %
	$t_{\text{экс.}}^{\circ\text{C}}$	$t_{\text{теор.}}^{\circ\text{C}}$	Состав		
$\text{KCl}-\text{RbCl}$		-70 [19]	50 мол % $\text{KCl}$ } [19] RbCl }	40 мол % $\text{KCl}$ } RbCl }	23,8 [13]
$\text{KCl}-\text{KBr}$	-33 [8]	-50 [19]	42 мол % $\text{KCl}$ } [8] KBr }	30 мол % $\text{KCl}$ } KBr }	12 [14]
	-83 [9]		50 мол % $\text{KCl}$ } [19] KBr }		
$\text{KBr}-\text{KJ}$	ниже -90 [10]	—	—	22 мол % $\text{KBr}$ }	14
$\text{NaCl}-\text{KCl}$	+502 [11]	—	36 мол. % $\text{KCl}$ } [11] KCl }	10 мол % $\text{KCl}$ } NaCl }	20

Таким образом, из результатов, приведенных в табл. 1 и 2, следует, что электрическая прочность твердых растворов щелочных галогенидов связана со взаимным растворением их компонент в твердом состоянии. Из табл. 2 видно, что величина  $\Delta E_m$  больше в случае твердых растворов с замещенным металлом, которая может быть связана с большим отличием ионизационных потенциалов ионов щелочного металла и галогена. Для ударной ионизации ионов щелочного металла электронами требуется сравнительно большая энергия, чем для отщепления электронов от ионов галогена.

Из табл. 1 видно, что концентрация дефектов типа Шоттки в эквимольных твердых растворах щелочных галогенидов почти не отличается.

Видимо, в устойчивых при комнатной температуре эквимольных твердых растворах проявляется влияние точечных дефектов кристаллической решетки на их электрическую прочность, которые путем рассеивания и захвата электронов затрудняют развитие электронной лавины, приводящей к пробое. Относительная величина  $E_{\text{пр}}$  для эквимольного твердого раствора системы  $\text{KBr}-\text{KJ}$  меньше, чем для эквимольного твердого раствора системы  $\text{KCl}-\text{KBr}$  и  $\text{KCl}-\text{RbCl}$ . Известно [7], что эквимольный твердый раствор, полученный закалкой из малоизоморфных компонент, как  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$ , является изотропным в макрообъеме и неизотропным в микрообъемах.

Следовательно, можно предполагать, что в твердых растворах средних составов системы  $\text{KBr}-\text{KJ}$  и  $\text{NaCl}-\text{KCl}$  на их электрическую прочность в большей степени оказывают влияние микронеоднородности кристалла. Нееднородности твердого раствора должны привести к сниже-

нию их электрической прочности, так как при этом электрическое поле внутри диэлектрика также является неоднородным.

### Выводы

1. В твердых растворах системы  $KBr-KJ$  и  $NaCl-KCl$  наблюдается влияние относительной величины энергии ионизации замещающего иона добавленного компонента на их электрическую прочность. При добавке компонента с большой энергией ионизации замещающего иона наблюдается повышение электрической прочности полученного твердого раствора и наоборот.

2. Отжиг твердых растворов системы  $NaCl-KCl$  при температуре  $240^{\circ}C$ , находящийся ниже кривой взаимной растворимости компонент на ее диаграмме состояния, приводит к снижению их электрической прочности.

3. Электрическая прочность эквимольных твердых растворов щелочных галогенидов связана с взаимным растворением их компонент в твердом состоянии, а следовательно, с их устойчивостью.

4. При переходе от более устойчивой (при комнатной температуре) системы к менее устойчивым системам электрическая прочность эквимольного твердого раствора приближается от максимального положительного отклонения от закона аддитивности к ее значению, соответствующему аддитивному изменению с составом.

5. На электрическую прочность эквимольных твердых растворов, образованных из малоизоморфных компонент, в большей степени оказывает влияние микронеоднородности кристалла, связанной с ограниченной взаимной растворимостью компонент при получении твердых растворов методом закалки с конечной скоростью охлаждения. Такие неоднородности твердого раствора могут привести к снижению их электрической прочности, так как в таком случае электрическое поле внутри диэлектрика имеет локальные неоднородности, создающие благоприятное условие для развития разряда.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Курнаков. Собрание избранных работ. ОНТИ, т. 1, стр. 369, 1938.
2. V. Noví. Sol. Scient. Fenn., Comment. Phys—Math., **15**, № 12, 1—14, 1950.
3. М. С. Иванкина. Физика диэлектриков. Труды Всесоюзной конференции по физике диэлектриков, М., стр. 107, 1958.
4. N. Fontell. Soc. Scient. Fenn., Comment. Phys.—Math., **10**, № 6, 1, 1939.
5. Y. J. Navighurst, E. Mack, F. C. Blake. J. Amer. Chem. Soc., **46**, № 11, 2368, 1924.
6. R. J. Navighurst, E. Mack, F. C. Blake, J. Amer. Chem. Soc., **47**, № 1, 29, 1925.
7. А. М. Елистратов, Р. А. Звинчук. Физика твердого тела, 2, вып. 10, 2370, 1960.
8. W. E. Wallace, M. A. Fineman. Soc. Scient. Fenn., Comment. Phys.—Math., **14**, № 6, 1—10, 1948.
9. W. H. McCoy, W. E. Wallace. J. Amer. Chem. Soc., **78**, № 23, 5995, 1956.
10. M. J. Nurmi. Suomen Kemistilehti, в. **32**, № 2, 25, 1959.
11. W. T. Barrett, W. E. Wallace. J. Amer. Chem. Soc.; **76**, № 2, 366, 1954.
12. G. Bruni. Chem. Rev., **1**, № 2, 345, 1925.
13. A. Hippel. Zs. f. Physik, **88**, № 5, 358, 1934.
14. Е. К. Завадовская, Т. К. Кочербаев. Известия вузов, Физика, № 1, 68, 1965.
15. А. А. Воробьев, Е. К. Завадовская. Электрическая прочность твердых диэлектриков, М., 1956.
16. А. Н. Зайдель, В. К. Прокофьев, С. М. Райский, Е. Я. Шрейдер. Таблицы спектральных линий. М., стр. 604, 1962.

17. S. Zemczuznj, F. Rambach. *Zs. f. anorg. Chem.*, **65**, № 4, 403, 1910.
  18. G. Bruni, M. Amadori. *Atti ist. veneto*, **71**, № 11, 51, 1911.
  19. V. Hovi, L. Hyvonen. *Ann. Acad. Sci. Fenn., Ser. A, I, Math.—Phys.*,  
106, 1951.
  20. Л. Л. Макаров, Б. Г. Лурье, В. Н. Малышев. *Физика твердого тела*,  
т. 2, вып. 1, 88, 1960.
  21. W. E. Wallace, R. A. Flin. *Nature*, **172**, № 4380, 681, 1953.
-