

Е. К. ЗАВАДОВСКАЯ

О ДИЭЛЕКТРИКАХ С ВЫСОКОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТЬЮ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 4 XII 1951)

При некотором значении напряженности поля начинается необратимое увеличение проводимости, продолжающееся даже при уменьшении напряжения, приложенного к диэлектрику. Такой рост электронной проводимости означает потерю диэлектриком его электрической прочности и заканчивается разрушением образца — пробоем. Потеря электрической прочности диэлектрика совершается в результате количественных нарушений, а именно, увеличения его электронной проводимости за счет энергии электрического поля.

Нами ⁽¹⁾ описана линейная зависимость между величиной электрической прочности и энергией решетки для кристаллов типа каменной соли. Эта зависимость получена экспериментально и объяснена теоретически, исходя из предположения, что энергия, накопленная электронами, движущимися в решетке, затрачивается на разрушение диэлектрика. Для объяснения механизма усиленной передачи накопленной электронами энергии решетке введена гипотеза, что вероятность столкновения растет пропорционально напряженности поля. Предлагается формула для вычисления величины электрической прочности E кристаллов щелочногалоидного ряда типа каменной соли. Эта формула имеет вид:

$$E_{\text{пр}} = 7,683 \frac{a + b}{R_A + R_B} \omega_A \omega_B - 3,9. \quad (1)$$

Формула (1), предлагаемая для вычисления электрической прочности реальных ионных кристаллов с решеткой типа каменной соли, достаточно проста по структуре и имеет ясный физический смысл. В самом деле, множитель $\frac{a + b}{R_A + R_B}$, очевидно, характеризует плотность упаковки решетки, а произведение $\omega_A \omega_B$ — валентную связь. Получаем, что чем лучше упаковка решетки и чем больше валентная связь, тем больше электрическая прочность кристалла. Это следствие довольно очевидно.

В табл. 1 приводится величина электрической прочности, вычисленная по формуле (1) для кристаллов с решеткой типа каменной соли.

Из приведенных в табл. 1 данных можно получить интересные следствия. Ранее известные значения электрической прочности кристаллов NaBr, KBr и некоторых других солей не укладывались в общую линейную закономерность $E = f(U)$, приведенную нами. Величина электрической прочности кристаллов этих солей, подсчитанная по формуле (1), оказалась в хорошем согласии с более поздними экспериментальными

Энергия решетки (в ккал/моль) некоторых бинарных соединений, определенная экспериментально ((²), стр. 99), и их диэлектрическая прочность (в мв/см), определенная по уравнению $E = 0,003U - 39$ кв/см и из опыта

Соединение	Структура решетки	U эксп.	Электрич. прочность E		$\frac{E_{\text{экс}}}{E_{\text{выч}}}$
			экс.	выч.	
LiF	Камен. соли	240,4	3,1	3,1	1
NaF	" "	215,0	2,4	2,45	0,98
KF	" "	190,4	1,9	1,8	1,06
RbF	Хлор. цезия	181,2	—	—	—
CsF	" "	172,8	—	—	—
MgF	Рутила	688,8	—	—	—
CaF	Флюорита	617,2	—	—	—
BaF ₂	" "	547	—	—	—
AlF ₃	" "	1440	—	—	—
LiCl	Камен. соли	193,3	—	1,9	—
NaCl	" "	180,4	1,5	1,5	1
KCl	" "	164,4	1,0	1,032	0,97
RbCl	" "	158,9	0,83	0,87	0,96
CsCl	Хлор. цезия	148,9	—	—	—
MgCl ₂	Флюорита	603,8	—	—	—
CaCl ₂	" "	545,5	—	—	—
BaCl ₂	" "	478,3	—	—	—
AlCl ₃	" "	1280	—	—	—
SiCl ₄	" "	2329	—	—	—
LiBr	Камен. соли	183,1	—	—	—
NaBr	" "	171,7	1,0	1,26	0,8
KBr	" "	157,8	0,7	0,8	8,8
RbBr	" "	152,5	0,63	0,69	0,91
MgBr	Хлор. цезия	566,2	—	—	—
CaBr ₂	" "	501,9	—	—	—
BaBr ₂	" "	458,7	—	—	—
LiI	Камен. соли	170,7	—	1,22	—
NaI	" "	160,8	0,8	0,92	0,87
KI	" "	149,0	0,57	0,57	1,0
RbI	" "	144,2	0,49	0,426	1,15
MgJ ₂	Хлор. цезия	553	—	—	—
CaJ ₂	" "	495	—	—	—
BaJ ₂	" "	443,9	—	—	—
AlJ ₂	" "	1201	—	—	—
Li ₂ O	Флюорита	693	—	—	—
BeO	Вюрцита	1080	—	—	—
MgO	Камен. соли	940	4·4·10 ²	24,3	—
CaO	" "	852,9	—	21,7	—
BaO	" "	747	—	19,5	—
FeO	" "	964	—	25,0	—
Al ₂ O ₃	Корунда	3618	12	—	—
CrO ₃	" "	3627	—	—	—
SiO ₂	Кварца	3097	5	—	—
CO ₂	Углекислоты	4100	—	—	—
TiO ₂	Рутила	2943	—	—	—
Li ₂ S	Флюорита	615,7	—	—	—
Na ₂ S	" "	524,0	—	—	—
K ₂ S	" "	475,8	—	—	—
Rb ₂ S	" "	464,7	—	—	—
MgS	Камен. соли	778,3	—	19,4	—
CaS	" "	721,8	—	17,8	—
BaS	" "	635,9	—	15,2	—
PbS	" "	730	—	18,0	—
AuS	" "	246	—	3,48	—
BC	Цинк. обманки	1620	—	—	—
B ₂ O ₃	" "	4360	—	—	—
CF ₄	" "	3380	—	—	—
TiF ₄	" "	2370	—	—	—
SiF ₄	" "	2550	—	—	—
PF ₅	" "	4000	—	—	—
SF ₅	" "	6200	—	—	—

данными (3, 4) и укладывается в общую закономерность для кристаллов щелочногалогенидных солей.

Согласно данным, приведенным в табл. 1, к числу диэлектриков с высокой электрической прочностью следует отнести фториды, оксиды, сульфиды и карбиды. Высокая электрическая прочность молекул фторидов известна уже давно. Изученный Б. М. Гохбергом (5) в Ленинградском физико-техническом институте Академии наук элегаз — шестифтористая сера представляет собой газообразный диэлектрик с высокой электрической прочностью. Укажем еще фреон (дихлордифторметан CCl_2F_2), так же как и шестифтористая сера, имеющий электрическую прочность в 2,5 раза больше, чем воздух. Отметим высокую электрическую прочность флюорита.

Высказанные в этой статье теоретические соображения находят серьезное подтверждение в практике электроматериаловедения. Н. П. Богородицкий и Д. Фридберг (6) указывают, что разработанная за последние годы электрокерамика представляет собой чистые поликристаллические образования, являющиеся либо окислами металлов Al_2O_3 , TiO_2 , IrO_2 , Li_2O_3 , BeO , MgO , либо соединениями окислов $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 2MgOSiO_2 , MgOSiO_2 , $3\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, BaTiO_3 , $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ и др.

Основные свойства этих материалов зависят от свойств главной кристаллической фазы. В состав технических неорганических стекол также входят окислы SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , BaO , CaO , MgO , PbO , ZnO , Al_2O_3 , Sb_2O_3 ; например формула натриевых стекол имеет вид: $x \text{Na}_2\text{O} y \text{CaO} z \text{SiO}_2$, калиевых стекол: $x \text{K}_2\text{O} y \text{CaO} z \text{SiO}_2$, где x , y и z — отношения компонент окислов, входящих в состав стекла. Стекла специального состава содержат окислы тяжелых элементов. С увеличением содержания окислов тяжелых элементов (PbO , BaO) улучшаются электрические характеристики стекол.

Стекло эмали также содержит окиси PbO , MnO и др. Изолирующие материалы и изделия получают из изверженных пород: базальта, диабазы и др. путем их отливки. Таким образом, фториды, окислы и сульфиды, образующие простую координационную решетку, если они являются диэлектриками, имеют высокое значение электрической прочности. Если эти же вещества находятся в аморфном состоянии, то их электрическая прочность должна быть высокой и превышать прочность монокристаллов. Более высокая электрическая прочность вещества в аморфном состоянии находится в согласии с теоретическими представлениями о механизме нарушения электрической прочности, описанном нами, и подтверждается опытами Плеснера (7) и др. с аморфным кварцем, поливинилом и другими диэлектриками. Вместе с тем необходимо отметить недостаточность и ограниченность предложенной выше точки зрения для описания электрического пробоя твердых кристаллических диэлектриков. Можно указать соединения с кислородом и серой, имеющие структуру решетки типа каменной соли и большое значение энергии решетки и являющиеся полупроводниками, например закись меди Cu_2O (780), окись кадмия CdO (870), Ag_2O (720), MoO_2 (2953), SnO_2 (2813).

Возможно, что для этих и других веществ низкая электрическая прочность при большом значении энергии решетки связана с дырочным характером проводимости в них и определяющей ролью примесей в образовании проводимости.

С увеличением напряженности поля быстро растет электронная проводимость полупроводника. Происходит потеря им электрической прочности и, несмотря на большую энергию решетки, пробой наступает при сравнительно низкой напряженности поля.

С этой точки зрения необходимо отметить, что и высокая поляризуемость также должна способствовать отщеплению электрона, его дви-

жению и накоплению энергии в поле и потере электрической прочности в диэлектрике. Таким образом, несмотря на высокую энергию решетки сернистых соединений, вследствие высокой поляризуемости серы (селена и особенно теллура) их электрическая прочность может оказаться невысокой.

Таким образом, начальная стадия пробоя — освобождение электронов — легче всего будет осуществляться в сульфидах, затем оксидах и затем уже фторидах. В соответствии с высказанными положениями следует, вероятно, сделать и некоторые уточнения в терминологии. Термин пробой следует применять только по отношению к твердым диэлектрикам, где имеются обе стадии: первая — нарушение электрической прочности диэлектрика и вторая — пробой.

Под пробоем мы понимаем разрушение структуры диэлектрика, его решетки. В газах, где нет структуры решетки и нечего разрушать, имеет место только первая стадия — нарушение электрической прочности диэлектрика вследствие протекания через него большого тока. Поэтому нам кажутся неправильными предложения рассматривать пробой жидких и твердых диэлектриков как пробой сжатых газов. Различие в агрегатном состоянии вещества в данном случае обуславливает протекание различных процессов. Аналогичные процессы при высокой напряженности поля при различных агрегатных состояниях вещества протекают в них по-разному.

Пробой твердых диэлектриков — это новое сложное физическое явление; оно сопровождается разрушением структуры и свойственно агрегатному состоянию, имеющему структуру. В газе, даже и сжатом, структуры нет; имеет место только потеря электрической прочности.

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

Поступило
7 IX 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Воробьев и Е. К. Завадовская, ДАН, 81, № 3 (1951).
² А. Е. Ферсман, Геохимия, 3, 1937. ³ Н. В. Callen, Phys. Rev., 76, 9, 1394 (1949). ⁴ A. Hippel, Journ. Appl. Phys., 8, 12, 815 (1937). ⁵ Б. М. Гохберг, Электричество, 3, 15 (1947). ⁶ Н. П. Богородицкий и Д. Фридберг, Электричество, 5, 52 (1951). ⁷ K. W. Plessner, Proc. Phys. Soc., 60, 3, 243 (1948).