

О СВОЙСТВАХ ИОННЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

А. А. ВОРОБЬЕВ

Длительное время в качестве диэлектриков применялись природные материалы, выбираемые главным образом по соображениям их высокой механической прочности и малой электропроводности. С повышением рабочего напряжения установок и применением переменного тока возникла необходимость учитывать электрическую прочность и диэлектрические потери изоляции. В установках электрического тока широкое применение для изоляции и теплоотвода получило трансформаторное масло. Затем были открыты фенольно-формальдегидные смолы, бакелит. Получили распространение лакированная бумага и ткани, прессованные изделия. Большой успех имел эбонит.

В настоящее время достигнуты известные успехи в разработке изоляции из пластических масс, керамических материалов и др.

Сложные условия службы электрической изоляции в электротехнических и радиотехнических установках требуют наличия у диэлектриков одновременно высокой механической, термической и электрической прочности, малых диэлектрических потерь и пр.

Недостаточно высокие физические свойства твердых диэлектриков заставляют брать большие запасы прочности в конструкции, удорожают изделия. Для уменьшения нагревания диэлектриков приходится устраивать специальные охлаждающие устройства. Все это усложняет и удорожает аппаратуру. Улучшение свойств твердых диэлектриков приведет к уменьшению размеров изделий, удешевлению их и повышению качества. Разработка новых видов диэлектриков должна производиться на основе достижений химии, физики и технологии изготовления материалов.

Классическая теория ионных решеток практически удовлетворительно решила вопрос о некоторых свойствах кристаллов, правильно указав основные закономерности, а в отдельных случаях определив и численные значения, характеризующие свойства.

К числу таких свойств, теория которых дана Борном, Карманом и др., можно отнести величину коэффициента всестороннего сжатия, скорость звука, поляризуемость и диэлектрический коэффициент, спектр собственных колебаний ионов и некоторые другие. Изложение классической теории ненарушенных ионных решеток представлено в известных монографиях Борна и Гепперт-Мейера, Я. И. Френкеля и др.

Квантовая теория объяснила природу гомеопольярной связи, уточнила формулы теории ионных решеток, позволила улучшить теорию теплоемкости ионных структур и др.

Несмотря на известные успехи теоретического описания некоторых свойств ионных кристаллов, пока нет единой теории, объясняющей термические, механические, оптические и электрические свойства твердого тела.

Более или менее удовлетворительно теоретически объясняются свойства твердого тела, не связанные с нарушением его сплошности. В настоящее время нет принятой теории, удовлетворительно объясняющей механическое разрушение кристалла и позволяющей вычислять его проч-

ность, нет теории плавления и теории электрического пробоя твердых диэлектриков. Большое число известных теорий механической прочности, плавления или теорий электрического пробоя свидетельствует о том, что ни одна из них не может претендовать на удовлетворительное объяснение разбираемого в этой теории явления.

Последние десятилетия внимание исследователей было привлечено к изучению нарушенных структур и сплавов. В этой области достигнуты весьма большие успехи, получены новые материалы, имеющие необходимые для практики свойства. Укажем успехи в области полупроводников и приборов с их применением, магнитных сплавов, жаропрочных материалов, сегнетоэлектриков и др. Успехи в изучении нарушенных структур привели к ослаблению работ по изучению исходной ненарушенной структуры. Последним признанным теоретическим достижением все еще является зонная теория электрических и оптических свойств, предложенная свыше двадцати лет тому назад.

Не ослабляя внимания к разработке вопросов теории нарушенных структур, следует заняться разработкой единой теории свойств ненарушенных структур.

Существенным недостатком в теоретических исследованиях предыдущего периода в области твердого тела являлась разработка теории отдельных свойств вне связи друг с другом. Такие свойства твердого тела, как электронная и ионная электропроводность, диэлектрические потери, пробой, диффузия и самодиффузия и пр., вообще занимали отдельное положение и были вне круга вопросов, которые относились к теории твердого тела. Не было и нет необходимой связи между учеными, разрабатывающими вопросы механической и электрической прочности твердых тел. Незнание достижений в одной области науки работающими в другой задерживает развитие науки.

Значительные материалы, накопленные при изучении различных свойств твердых тел, не сопоставлены между собой. В книгах проф. В. Д. Кузнецова по физике твердого тела собран обширный материал только по механическим свойствам кристаллов.

Сопоставление различных свойств диэлектриков и установление между ними закономерных связей по экспериментальным и теоретическим данным является необходимым этапом для дальнейшего развития и разработки диэлектриков с заданными свойствами.

В предлагаемой работе сделана попытка рассмотреть связь между различными свойствами ионных кристаллов. В качестве характеристики, связанной со всеми свойствами ионных кристаллов, выбрана величина энергии кристаллической решетки.

Теория кристаллической решетки устанавливает закономерную связь энергии решетки с некоторыми механическими, оптическими и термическими характеристиками диэлектриков. В теории Борна не рассматривается явление электронной, ионной электропроводности и диффузии в диэлектриках, диэлектрических потерь, электрического и теплового пробоя и другие свойства кристаллов. Эти электрические свойства диэлектриков изучались отдельно от механических, оптических, термических, химических свойств и вне связи с другими свойствами диэлектриков. Теории, объясняющие электрические свойства диэлектриков, процессы электропроводности и особенно пробоя, разрабатывались в слабой связи с общей теорией кристаллической решетки. Между тем, очевидно, что какие бы свойства кристалла не рассматривались, они, как свойства единого целого, должны быть связаны друг с другом.

Изменение одних свойств твердых тел влечет изменение других, например, нагревание тела вызывает увеличение ионной электропроводности, диэлектрических потерь и др.

Другие свойства твердого тела, не обуславливая прямо непосредственно друг друга, изменяются одновременно вследствие того, что изменяется причина, влияющая на оба свойства. Свойства твердого тела определяются энергией взаимодействия между его частицами и свойствами образующих его частиц. Пользуясь экспериментальными данными, мы проследили, как изменяются свойства твердого тела при изменении его состава. Примеси инородных частиц и нарушения структуры кристалла изменяют его свойства и обуславливают возникновение новых свойств, не присущих чистому ненарушенному кристаллу, например, люминесценция, свойство кристаллов с F-центрами и др.

Для теории твердого тела и практики представляет интерес установление закономерного изменения свойств в зависимости от состава и структуры твердого тела. При современных сложных условиях использования твердых диэлектриков практически представляет интерес, как происходит одновременно изменение многих свойств диэлектрика, если изменяются условия, в которых он находится. Практически интересно, контролируя изменение одной или нескольких характеристик диэлектрика, знать, как изменяются и другие. В связи с этим проведены сопоставления изменения разных свойств диэлектриков при воздействии некоторых факторов.

Построение единой теории твердого тела вообще и диэлектриков в частности возможно, если за основу будут приняты простые общие свойства этих тел. Несколько простых основных свойств диэлектриков, положенных в основу их общей теории, должны отражать сущность явлений. Очевидно, что термодинамические свойства тел являются наиболее общими.

Физическая структура реальных кристаллов и их состав практически всегда более или менее отклоняются от идеальных. Практические диэлектрики часто представляют собой сложные химические соединения или твердые растворы двух или нескольких компонентов. В этой связи привлекало внимание исследование нарушенных структур, влияние примесей и дефектов решетки на свойства кристаллов. Свойства кристаллов с примесями и дефектами решетки, а также двухкомпонентных твердых растворов нами рассмотрены в связи с энергией закрепления частиц в этих кристаллах. Это позволило установить определенные связи между свойствами нарушенных структур и твердых растворов и энергией связи между частицами.

Отсутствие теории диэлектрических сплавов, неизученность свойств твердых растворов является препятствием в разработке диэлектриков, состоящих из многих компонент, в выборе этих компонент. Некоторые соотношения между свойствами кристаллов твердых растворов и их механических смесей, описанные в этой работе, подскажут направление в разработке новых диэлектриков.

Для описания электронных процессов в кристаллах квантовая механика дала зонную теорию твердого тела. В настоящее время установлены границы применения этой теории и ее принципиальные недостатки. Одним из принципиальных недостатков зонной теории является замена задачи о проведении многих электронов в кристалле задачей о поведении одного электрона. В зонной теории рассматривается поведение одного электрона в периодическом потенциальном поле. Учет взаимодействия каждого отдельного электрона со всеми остальными производится приближенно путем введения внешнего эффективного поля. В этом так называемом „самосогласованном поле“ электрон движется независимо от остальных. „Самосогласованное“ поле должно выражать взаимодействие рассматриваемого электрона с совокупным зарядом всех остальных электронов, в том числе и с собственным зарядом.

Зонная теория учитывает дефекты и примеси в реальных кристаллах путем введения дополнительных дискретных уровней неоднородностей в

энергетическом спектре кристаллов. Локальные уровни неоднородностей обуславливают все особенности полупроводников и диэлектрических кристаллов.

Ф. Ф. Волькентштейн считает, что одноэлектронное описание, даваемое зонной теорией, может быть приемлемо в ряде случаев по отношению к электронам, переброшенным в зону проводимости. Точно так же и в тех же пределах может описываться поведение дырок в нормальной зоне. Таким образом, зонная теория может описывать возбужденные состояния системы, но в ее рамках нельзя описать нормальное состояние, характеризующееся отсутствием электронов в зоне проводимости и отсутствием дырок в нормальной зоне.

В зонной теории взаимодействие электронов проводимости с колебаниями решетки рассматривается как малое возмущение. Это является другим принципиальным недостатком теории, так как в действительности для большинства кристаллов взаимодействие оказывается большим.

Электронам, движущимся в решетке, сопутствует ими самими создаваемая диэлектрическая поляризация ионного кристалла. Возникающая при этом локальная поляризация связана со смещением ионов и обладает инерцией. Она не может следовать за сравнительно быстро движущимся электроном и образует для электрона потенциальную яму. Глубина этой потенциальной ямы для большинства кристаллов порядка 0,5—1 эв. В ней будут существовать дискретные энергетические уровни электрона. Такие состояния электрона в кристалле с поляризационной потенциальной ямой, в которой локализован электрон, были С. И. Пекаром названы поляронами.

С. В. Тябликов считает, что спектр поляронов имеет зонный характер независимо от того, является ли связь с поляризационными колебаниями решетки сильной или слабой. В целом спектр поляронов представляет ряд узких зон, расположенных на некотором расстоянии друг от друга. Возможно, что, начиная с некоторого места, зоны будут перекрываться друг с другом.

С помощью теории поляронов, так же как и зонной теории, описываются с известной точностью электронные явления в кристаллических диэлектриках и полупроводниках: электропроводность, фотопроводимость, люминесценция, пробой и др. Эти теории не рассматривают ионных процессов и связи электронных и ионных процессов между собой.

Современные квантовые теории описывают отдельно электронные и ионные процессы в кристаллах. В связи с этим возникают трудности в описании процессов, которые, возможно, начинаются как электронные, а заканчиваются как преимущественно ионные процессы. Укажем на явление электрического пробоя твердых диэлектриков, которое в первой стадии связано с высоковольтной электронной проводимостью, а заканчивается разрушением ионной структуры диэлектрика, разрывом связей между ионами. Раздельное рассмотрение электронной начальной стадии пробоя и конечной стадии пробоя, разрыва связей между ионами не дает возможности описать явление электрического пробоя полностью, установить теоретически связь электрической прочности с составом и структурой диэлектрика.

Изучение свойств ионных кристаллов и зависимости их от состава и структуры представляет практический интерес для описания неорганических диэлектриков вообще и особенно керамических. Регулируя состав керамической массы и обработку, можно получать материалы различной физической структуры. Электрокерамические материалы в зависимости от их состава и структуры имеют различные механические, термические и электрические свойства. Закономерности, определяющие связь между составом, структурой и свойствами керамических материалов, не изучены.

Электрокерамические материалы представляют многофазную систему, включающую кристаллическую, аморфную и газовую (поры) фазы. Состав, строение и количественные соотношения фаз сложно определяют свойства электрокерамических материалов.

Кристаллическая фаза во многом определяет физические свойства электрокерамических материалов. Это вызывает большой практический интерес к изучению свойств ионных кристаллов. Кристаллическая фаза представляет собой химические соединения или твердые растворы компонентов, входящих в состав электрокерамических материалов.

Исключительно высокие диэлектрические свойства обнаружены у керамических материалов, полученных на основе шпинели благородной (MgOAl_2O_3), форстерита (2MgOSiO_2), периклаза (MgO), перовскита (CaOTiO_2) клиноэнстатита (MgOSiO_2) и др.

Изучение свойств ионных кристаллов должно помочь в понимании основных свойств электрокерамических диэлектриков, связи между составом и свойствами ионных изолирующих материалов и дать научные обоснования для выбора их состава и обработки.

Твердое тело представляет собой квантомеханическую систему многих сильно взаимодействующих между собой частиц. По этой причине частицы в твердом теле в значительной мере утрачивают свои индивидуальные свойства и вместе с тем система частиц получает новые коллективные свойства, характеризующие твердое тело. В то же время основные свойства твердого тела определяются его химическим составом, физической структурой и внешними условиями.

Энергия взаимодействия между частицами, образующими твердое тело, от которой зависят его физические свойства, определяется положением элементов—компонент, входящих в соединение, в таблице Д. И. Менделеева.

Представляет интерес исследовать зависимость физических свойств простейших ионных диэлектриков от положения компонент в таблице Д. И. Менделеева, их атомного веса и номера. Связь между частицами в кристаллах наиболее полно выражается величиной энергии, которую необходимо затратить для того, чтобы развести ионы на бесконечно большое расстояние друг от друга. Эта величина называется энергией кристаллической решетки.

Теоретические и экспериментальные исследования показывают, что основные свойства кристаллов ионных соединений связаны с величиной энергии решетки.

С уменьшением объема и поляризуемости молекул возрастает энергия решетки ионных соединений, кристаллизующихся в решетку типа каменной соли, флюорита, хлористого цезия, вюрцита, цинковой обманки (рис. 1, 2). Молекулярная рефракция уменьшается с возрастанием энергии решетки (рис. 3).

Для щелочно-галогидных кристаллов при неизменном металле электронная составляющая диэлектрического коэффициента возрастает с увеличением поляризуемости галоида и уменьшением энергии решетки (рис. 4, 5).

По данным В. И. Сарафанова, замещение магния кальцием, стронцием и т. д. в титанатах сопровождается возрастанием диэлектрического коэффициента. Указанное замещение металлов второй группы сопровождается уменьшением энергии закрепления частиц в решетке (рис. 6)

Физические явления в кристаллах, определяемые упругими колебаниями ионов, связаны с энергией решетки. Теплоемкость, рассчитанная на грамматом для соединений металлов первой и второй групп с возрастанием энергии решетки уменьшается (рис. 7, 8). Температура плавления кристаллов щелочно-галогидных солей с увеличением энергии решетки возра-

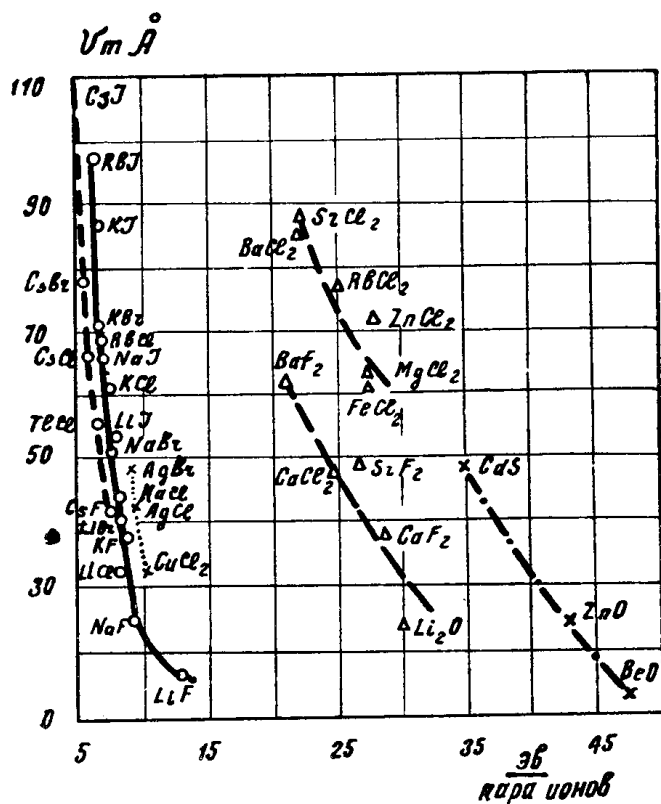
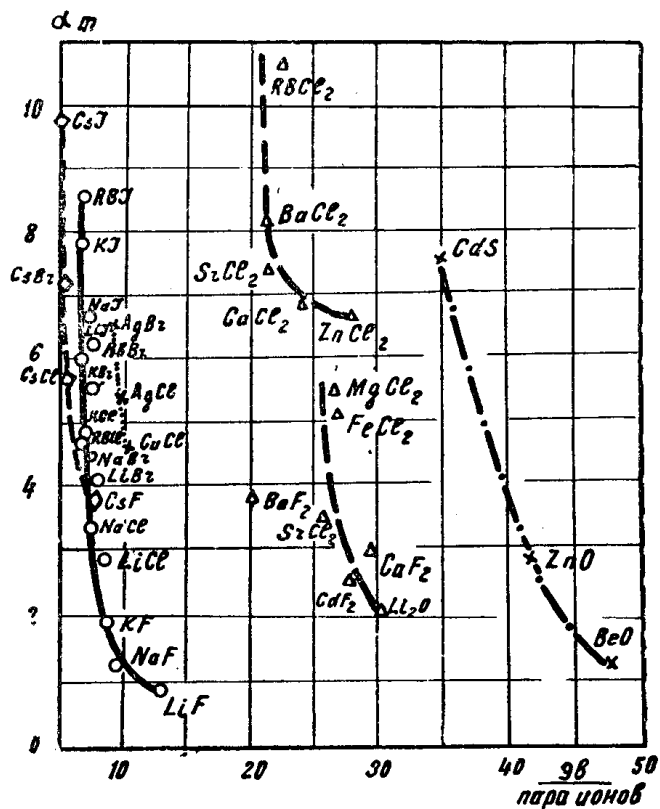


Рис. 1. Зависимость объема молекул от энергии решетки для соединений, кристаллизующихся в решетке типа:

- — каменной соли,
- △ — Флюорита,
- — хлористого цезия,
- △ — вюрцита,
- × — цинковой обманки.

Рис. 2. Связь между поляризуемостью молекул и энергией решетки для соединений, кристаллизующихся в решетке типа:

- — каменной соли,
- △ — флюорита,
- ◇ — хлористого цезия,
- △ — вюрцита,
- × — цинковой обманки.



стает (рис. 9, 10). Экспериментальные данные показывают, что с увеличением энергии решетки соединений металлов первой и второй группы возрастает частота собственных колебаний ионов решетки (рис. 11).

Для соединений металлов первой и второй группы, кристаллизующихся в решетку типа каменной соли, поглощения света в инфракрасной, види-

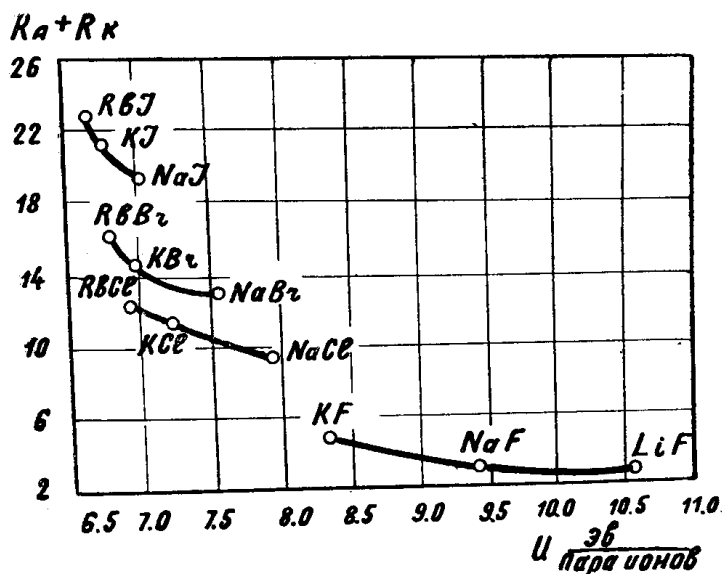


Рис. 3. Зависимость между суммой рефракции аниона R_A и рефракции катиона R_K и энергии решетки для кристаллов щелочно-галогидных солей.

мой и ультрафиолетовой частях спектра закономерно связаны с энергией кристаллической решетки. Начало, край и максимумы полос поглощения смещаются в коротковолновую часть спектра с увеличением энергии решетки (рис. 12, 13).

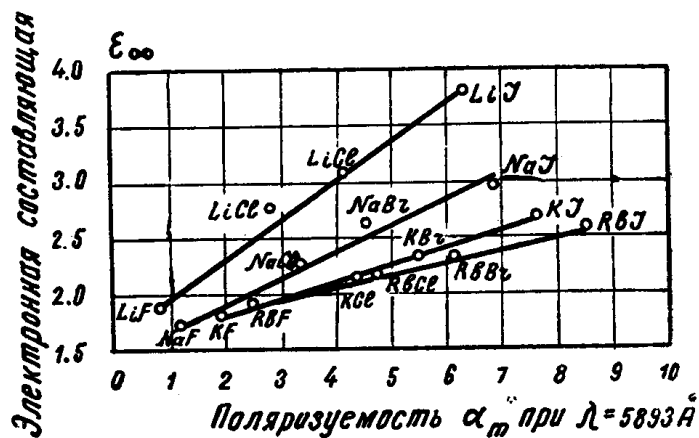


Рис. 4. Зависимость электронной составляющей ϵ_∞ от поляризуемости галоида α_m при $\gamma = 5893 \text{ Å}$.

Поверхностная энергия существенно влияет на течение многих процессов, происходящих при контакте двух тел, в частности явлений образования и разрушения поверхности, диффузии и пр. (рис. 14).

По своей физико-химической природе поверхностная энергия представляет проявление сил взаимодействия между частицами и химической связи

между ними. Поэтому энергия кристаллической решетки и поверхностная энергия тела в вакууме связаны друг с другом. Увеличение удельной поверхностной энергии происходит одновременно с возрастанием энергии решетки (рис. 15).

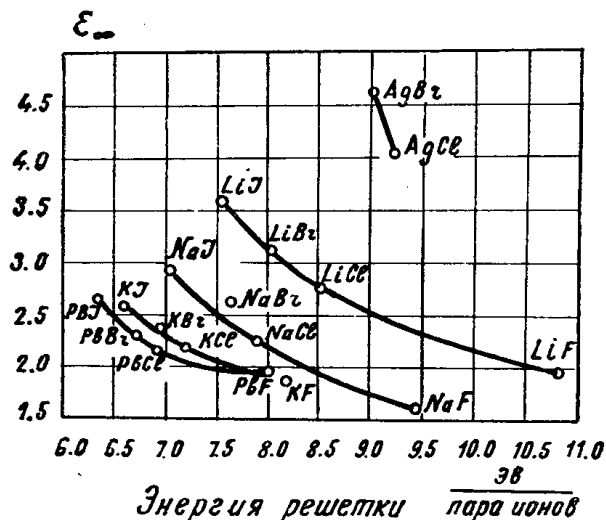


Рис. 5. Зависимость ϵ_{∞} от энергии решетки для соединений металлов первой группы таблицы Менделеева с решеткой типа NaCl.

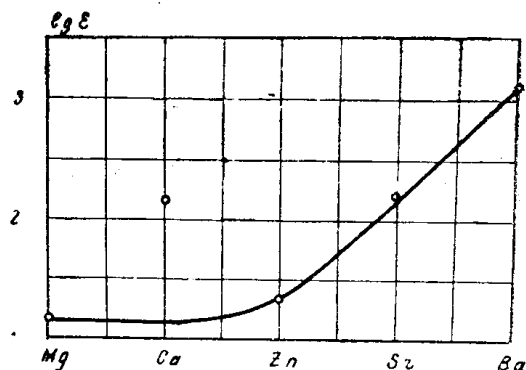


Рис. 6. Изменение $\lg \epsilon$ при замещении катиона в титанатах металлов второй группы таблицы Менделеева. Построено по данным В. И. Сарафанова.

А. В. Толвинская сделала удачную попытку связать поверхностное сопротивление твердых диэлектриков с величиной поверхностной энергии.

Высокое значение энергии решетки и поверхностной энергии ионных соединений обуславливают смачиваемость и значительное увеличение их

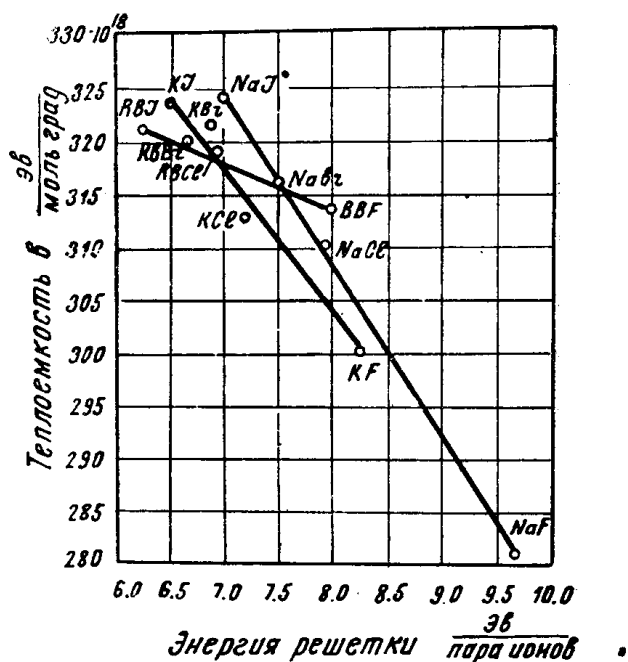


Рис. 7. Зависимость молекулярной теплоемкости C_p от энергии решетки для соединений металлов первой группы таблицы Менделеева с решеткой типа NaCl.

поверхностной проводимости. Этим самым снижаются в общем высокие электрические свойства диэлектриков. Высоким поверхностным сопротивлением обладает оксид алюминия, плавленый кварц—вещества, имеющие структуру среднюю между веществами с ионной и атомной связью.

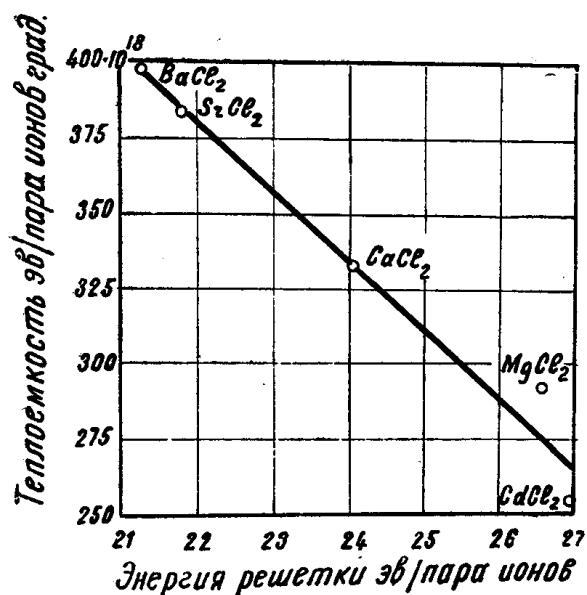


Рис. 8. Зависимость теплоемкости от энергии решетки для соединений элементов 2 группы таблицы Менделеева.

Теория кристаллической решетки устанавливает связь между коэффициентами и модулями, характеризующими упругие свойства кристаллов. По теоретическим и экспериментальным данным коэффициент всестороннего

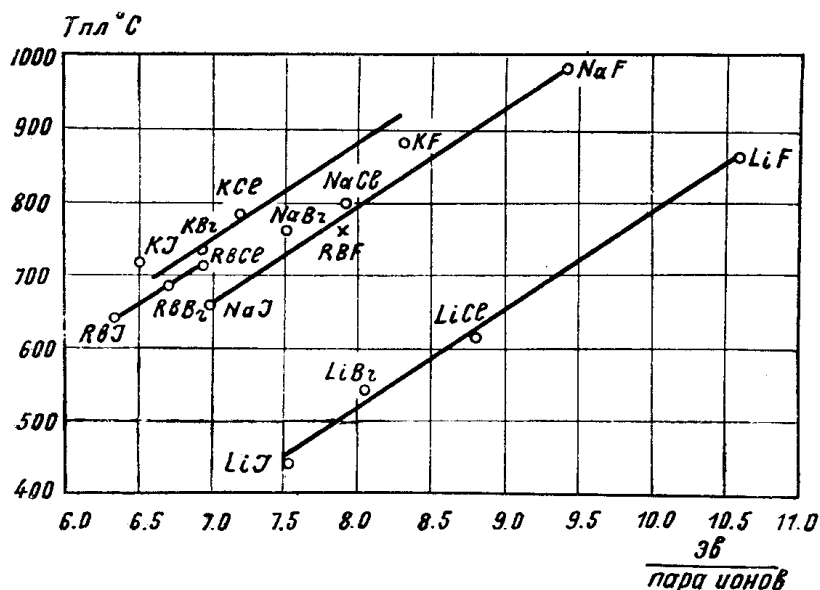


Рис. 9. Зависимость температуры плавления в °C от энергии решетки для щелочно-галогидных соединений с решеткой типа NaCl.

сжатия возрастает с увеличением энергии решетки (рис. 16). Твердость кристаллов растет с энергией решетки (рис. 17, 18). С увеличением энергии решетки возрастают упругие свойства кристаллов, уменьшается их

сжимаемость (рис. 19). Возрастает сопротивление течению, продавливанию через отверстие и пр.

По экспериментальным данным Б. М. Гохберга, Лефельда, К. А. Водопьянова, Г. И. Сканави, Н. П. Богородицкого, А. П. Находновой,

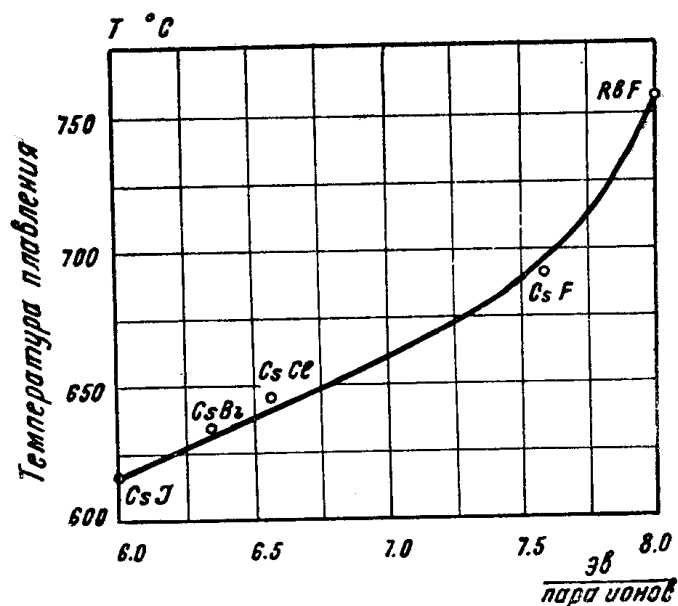


Рис. 10. Зависимость температуры плавления от энергии решетки для соединений, кристаллизующихся в решетке типа CsCl.

В. И. Сарафанова и др. следует, что с увеличением энергии закрепления ионов в решетке уменьшаются электропроводность ионных кристаллов (рис. 20) и диэлектрические потери; электрическая прочность ионных кристаллов возрастает с повышением энергии решетки (рис. 21, 22, 23).

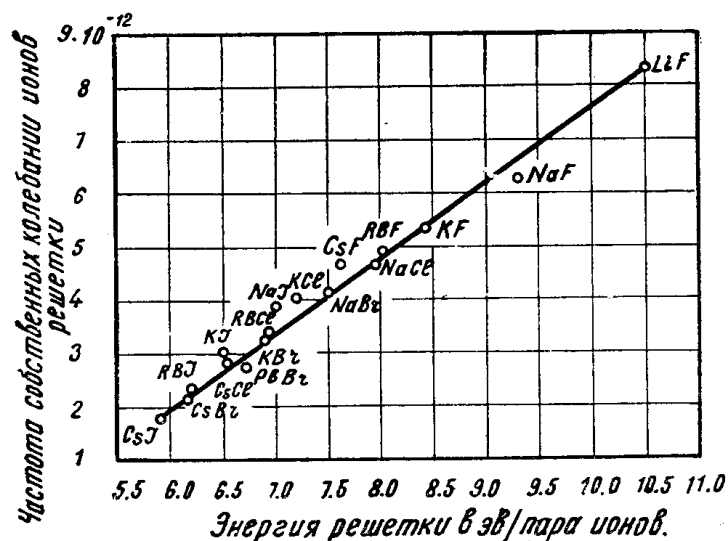


Рис. 11. Зависимость частоты собственных колебаний ионов решетки от энергии решетки щелочно-галогенных соединений.

С увеличением энергии кристаллической решетки возрастает теплота образования соединения в твердом виде (рис. 24). Теплота образования

химического соединения в твердом виде, приведенная к данной температуре (25°C) и давлению 760 мм, при соответствующих исходных состояниях атомов представляет некоторую меру устойчивости соединения. Сравнение устойчивости соединений по теплоте образования является показательным при сопоставлении одинаковых типов соединений.

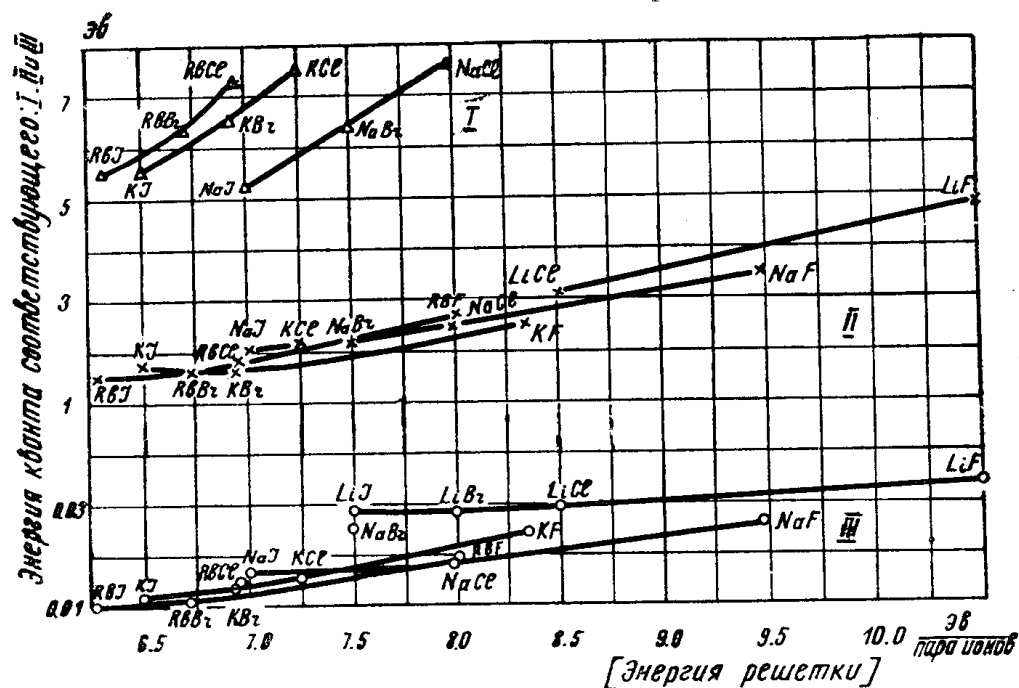


Рис. 12. Энергия кванта поглощения света в кристаллах щелочно-галогидных солей и энергия решетки.

I — Краю собственного поглощения.

II — Максимуму F — полосы.

III — Собственному поглощению в инфракрасной части спектра.

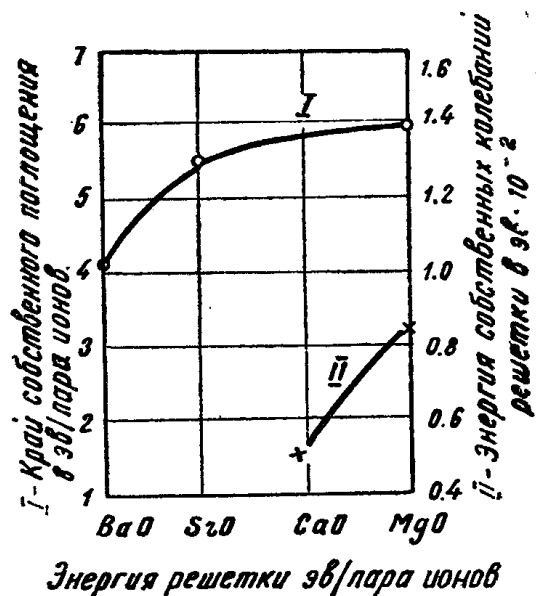


Рис. 13. Зависимость энергии кванта края собственного поглощения и кванта энергии собственных колебаний решетки от энергии решетки для оксидов металлов 2 группы.

Существование различных ионных соединений и объяснение их большей или меньшей устойчивости связывают с величиной и знаком теплоты образования из свободных элементов.

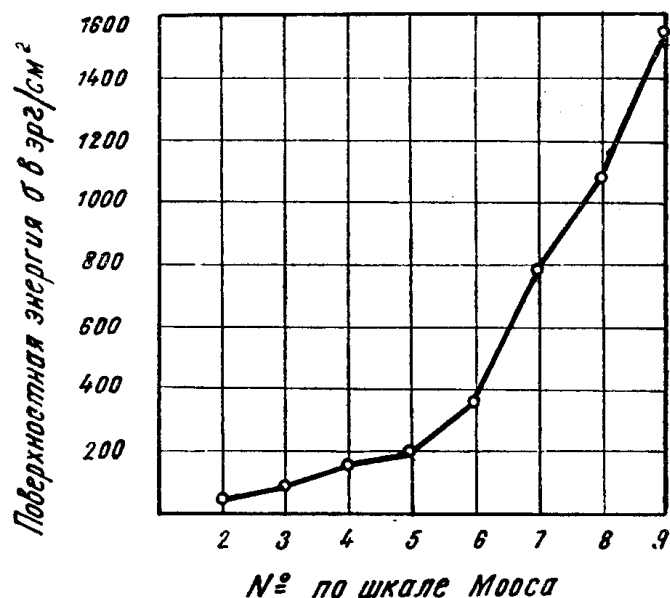


Рис. 14. Зависимость между поверхностной энергией минералов и номером шкалы Мооса.

Опытные данные показывают, что с увеличением теплоты образования возрастает электрическая прочность кристаллов щелочно-галогидных солей (рис. 25), уменьшаются их электропроводность и диэлектрические потери (рис. 26, 27). Экспериментальные характеристики ионных соединений, полученные из различных измерений, находятся в закономерной зависимости

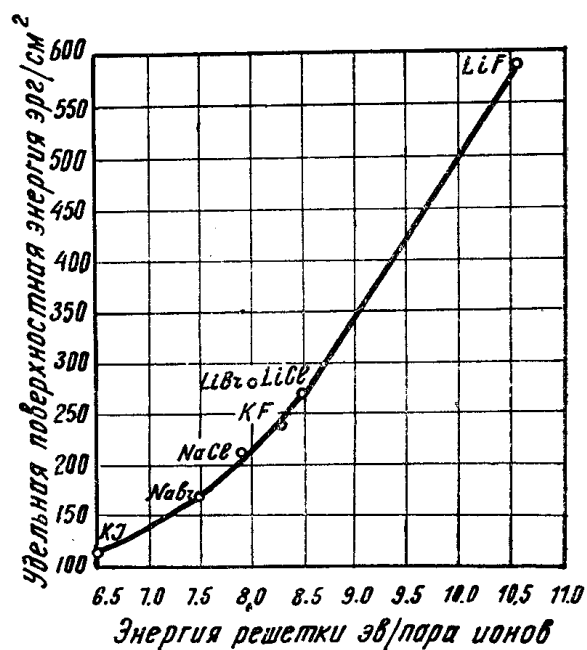


Рис. 15. Зависимость между удельной поверхностной энергией и энергией решетки для щелочно-галогидных кристаллов.

Рис. 16. Зависимость коэффициента всестороннего сжатия от энергии решетки кристаллов щелочно-галогидных соединений.

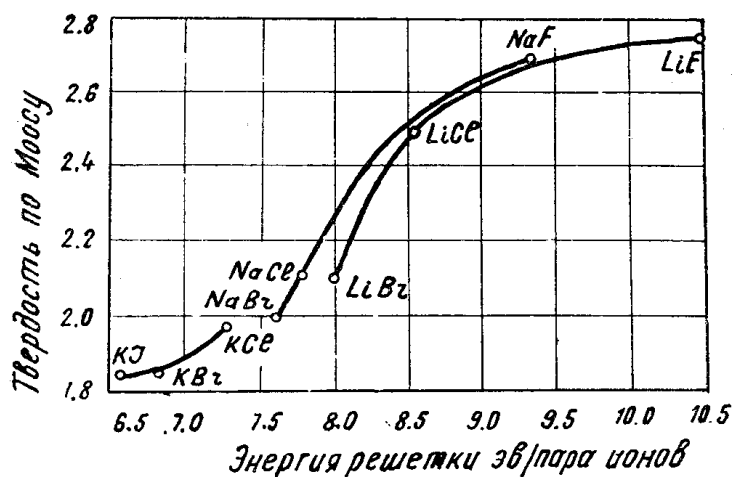
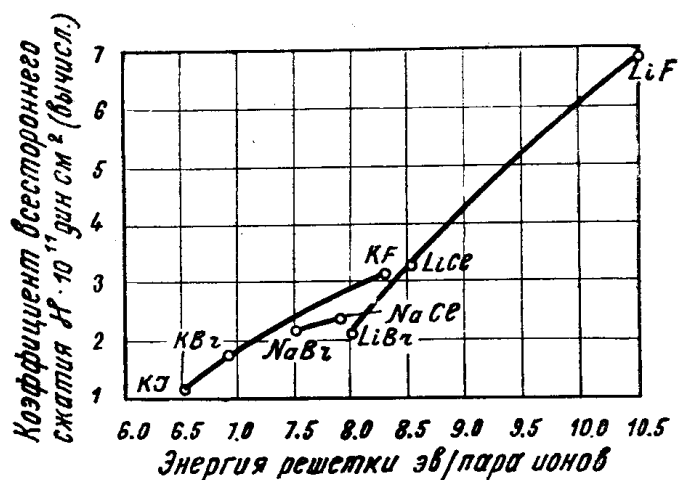
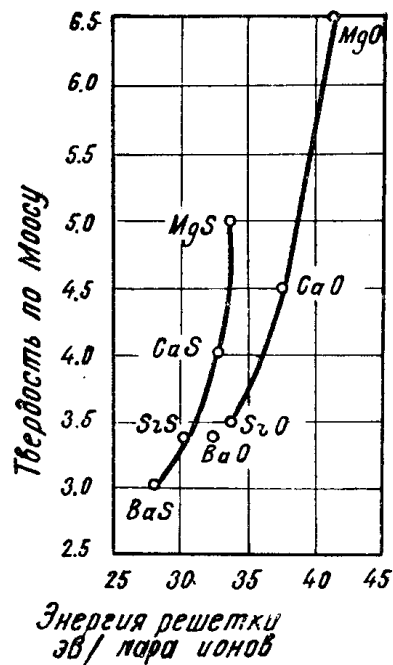


Рис. 17. Зависимость твердости по Моосу от энергии решетки для кристаллов щелочно-галогидных соединений.

Рис. 18. Зависимость между величиной твердости по Моосу и энергией решетки для кристаллов типа NaCl.



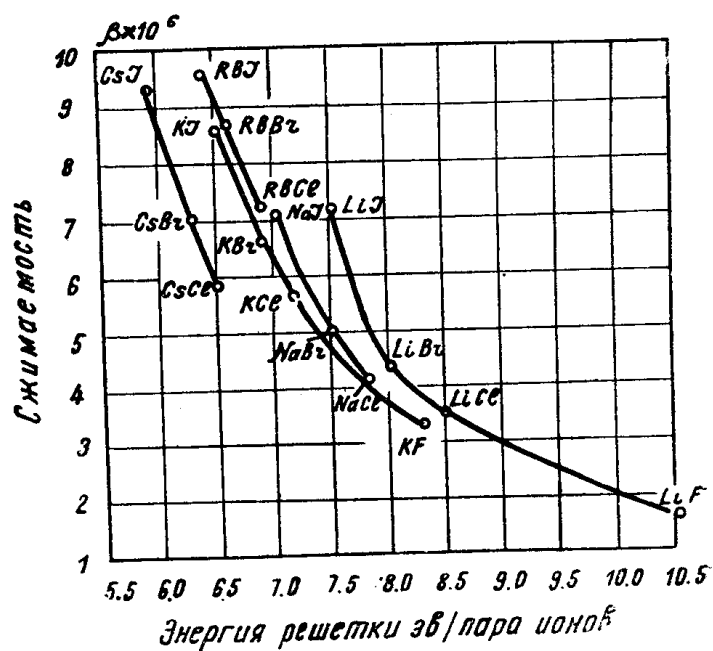


Рис. 19. Зависимость сжимаемости β щелочно-галогидных соединений от энергии решетки ($\beta = \frac{1}{\chi}$).

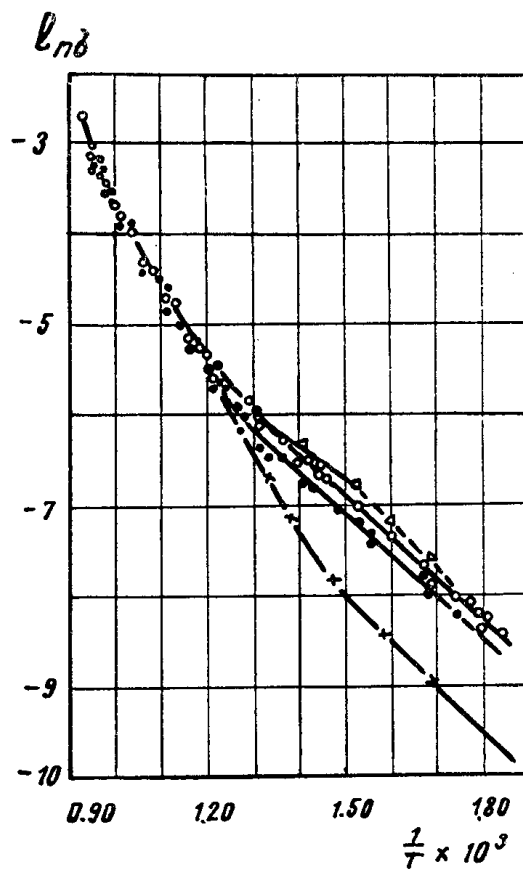


Рис. 20. Проводимость NaCl (Смекал)

Δ , $\bullet$, $\times$ — для монокристаллов

$\circ$ — для поликристаллического вещества.

друг от друга, определяемой теорией кристаллической решетки. Экспериментальное установление соответствия между различными характеристиками ионных диэлектриков является полезным уточнением теории и необходимым для ее более детальной разработки в дальнейшем.

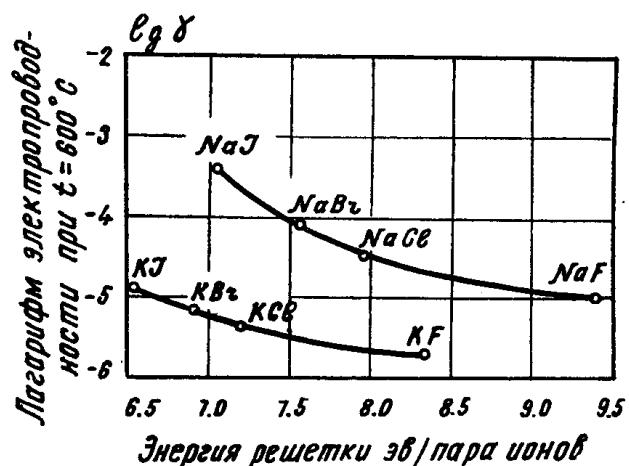


Рис. 21. Зависимость логарифма электропроводности при $t = 600^\circ\text{C}$ от энергии решетки для щелочно-галогидных соединений.

Накоплен некоторый материал по свойствам ионных твердых растворов и изоморфных смесей, представляющий научный и практический интерес для теории диэлектриков и дающий основу для дальнейших научных изысканий.

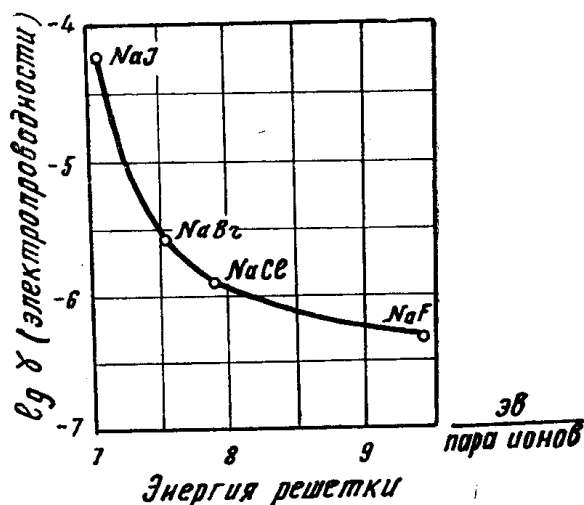


Рис. 22. Зависимость электропроводности ($\lg \gamma$) при температуре 500°C от энергии решетки для монокристаллов щелочно-галогидных солей. (Построено по данным измерения электропроводности Б. М. Гохберга.)

Исследования акад. Н. С. Курнакова и его сотрудников позволяют сделать вывод, что механические свойства твердых ионных растворов характеризуются теплотой, поглощенной при образовании твердого раствора. Чем меньше тепла поглощено при образовании твердого соединения, тем оно устойчивее и механически прочнее. Неустойчивые твердые растворы

со временем распадаются. Скорость их распада зависит от внешних условий и, в первую очередь, от температуры. При распаде твердых растворов и приближении их к состоянию механической смеси выделяется часть тепла, запасенная в сплаве.

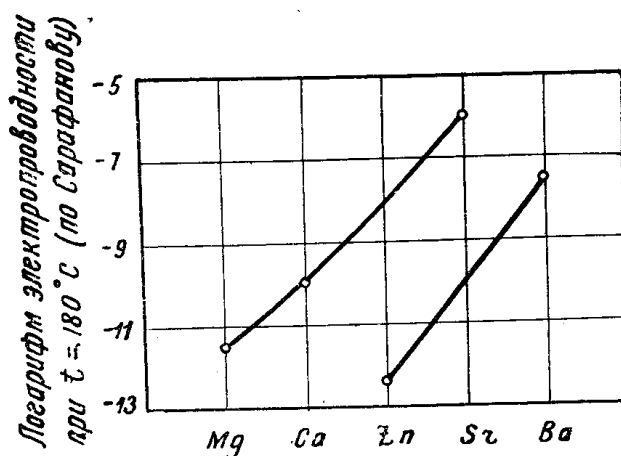


Рис. 23. Изменение логарифма электропроводности титанатов металлов второй группы таблицы Менделеева при замещении металлов (по данным В. И. Сарафанова).

Кристаллы твердых растворов характеризуются свойственными данному химическому составу соединения частотой остаточных лучей, определенными полосами поглощения в ультрафиолетовой и инфракрасной частях спектра, а при наличии центров окраски, определенной полосой поглощения в видимой части спектра, коэффициентом поглощения.

Все это показывает, что в твердом растворе существует единая решетка твердого раствора.

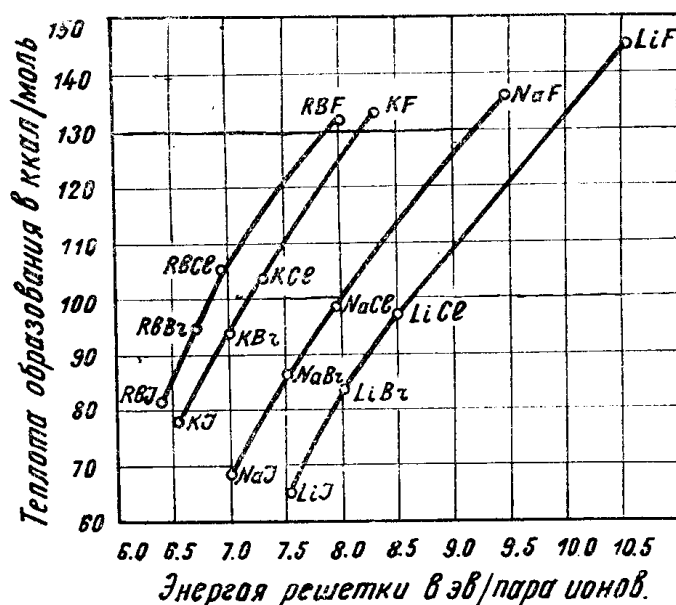


Рис. 24. Зависимость теплоты образования от энергии решетки щелочно-галогидных соединений в твердом состоянии при $t = 25^\circ\text{C}$ и $p = 760 \text{ мм рт. ст.}$

Величина кванта энергии, соответствующая положению максимума полосы поглощения в видимой инфракрасной и ультрафиолетовой частях спектра в зависимости от химического состава кристалла изменяется линейно.

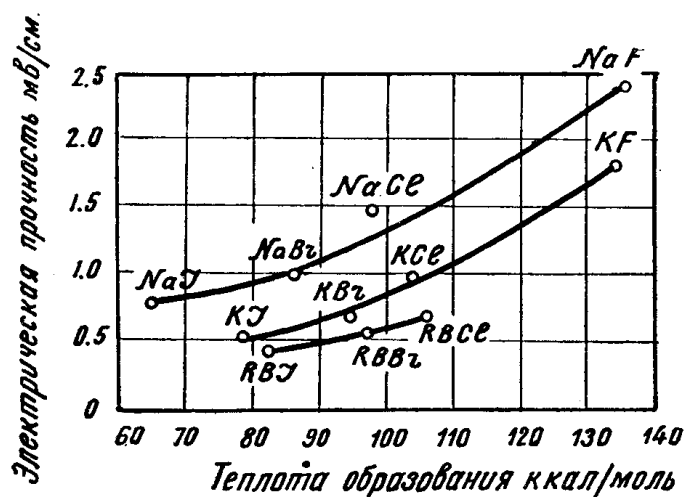


Рис. 25. Зависимость электрической прочности от теплоты образования кристаллов щелочно-галогидных соединений.

Е. К. Завадовская, А. М. Трубицын и другие показали, что электрическая прочность твердых растворов увеличивается с уменьшением количества тепла, поглощенного при их образовании и увеличением устойчивости.

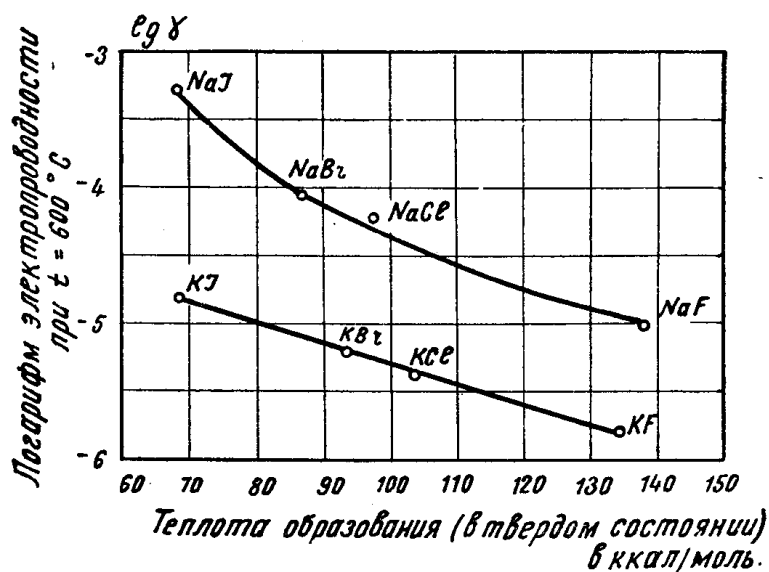


Рис. 26. Зависимость логарифма электропроводности ($\lg \gamma$) при $t = 600^\circ\text{C}$ от теплоты образования химического соединения в твердом состоянии.

(фиг. 28). А. Н. Кислина показала, что электрическая прочность, твердость твердых растворов повышаются по мере их старения.

По измерениям К. А. Водопьянова, М. А. Кривова, Г. И. Галибиной, А. П. Боровиковой, Б. Н. Бургаева, Л. Г. Корецкого с уменьшением устойчивости твердого раствора возрастают диэлектрические потери и электропроводность.

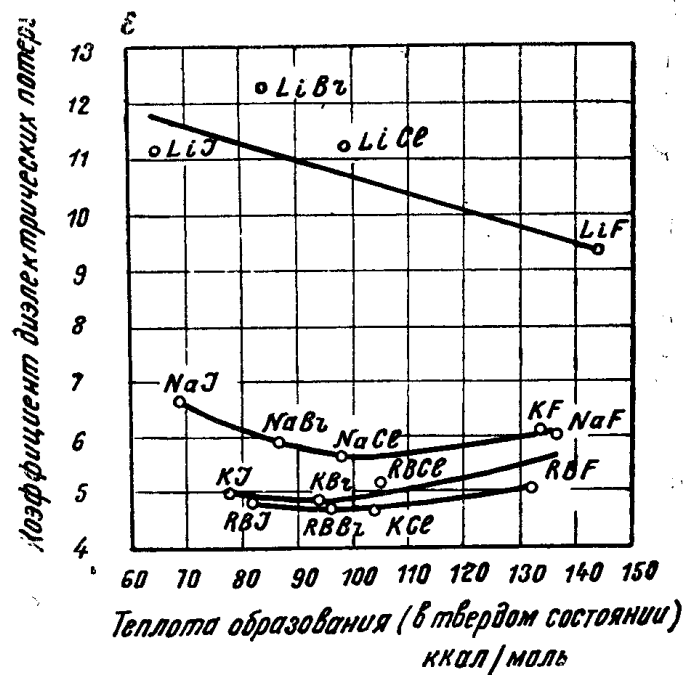


Рис. 27. Зависимость диэлектрического коэффициента от теплоты образования кристаллов щелочно-галогенидных солей в твердом состоянии.

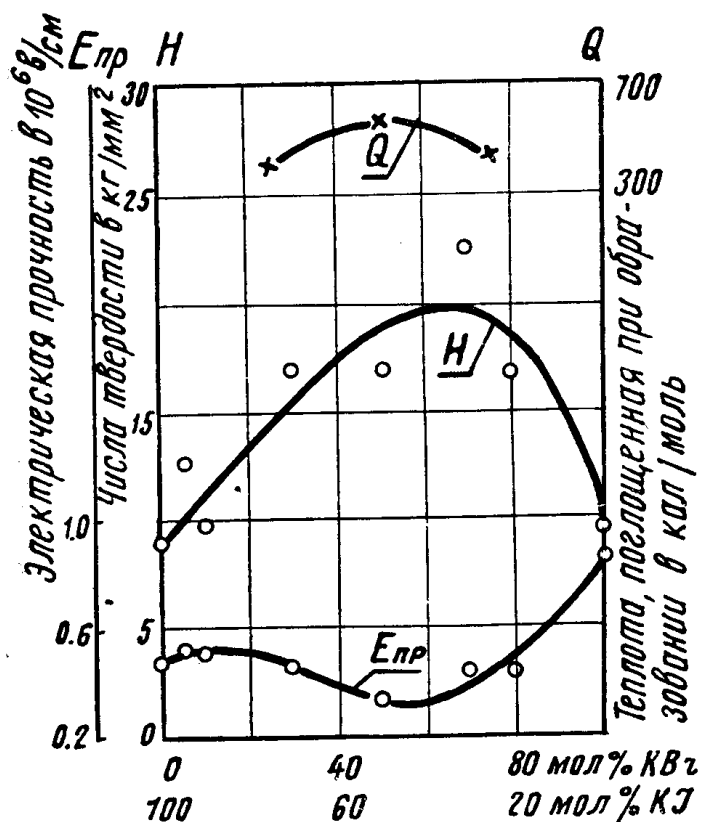


Рис. 28. Зависимость электрической прочности ($E_{пр}$) микротвердости (H) и теплоты, поглощенной при образовании твердого раствора (Q), от состава монокристаллов системы $KJ-KBr$.

(Построено авторами по данным А. М. Трубицына, Н. С. Курнакова, С. Ф. Жемчужного и Ромбах.)

Свойства ионных твердых растворов замещения определяются теплотой, поглощенной при образовании, с которой просто связаны механические, термические, оптические и электрические свойства кристаллов. С уменьшением энергии, поглощенной при образовании твердого раствора, увеличивается его устойчивость против распада, возрастают электрическая прочность, температура плавления, уменьшается твердость и др.

В настоящее время при значительной разработке классической и зонной теорий твердого тела и исчерпании их ресурсов все еще не имеют удовлетворительного физического описания важнейшие свойства кристаллов простейшей физической структуры. Многочисленные теории пластической деформации и механического разрушения, плавления, электрического пробоя не объясняют основных закономерностей этих явлений, не дают детальных указаний о направлении поисков материалов с лучшими свойствами.

Исследования одних свойств кристаллов без связи их с другими приводило иногда к объяснению одного явления с помощью другого, природа которого также была не ясна, что наблюдалось на примере объяснения электрического пробоя.

Существует два направления в объяснении физических процессов при пробое диэлектриков. Сторонники одного направления пытаются понять и объяснить пробой как явление плавления, сторонники другого направления объясняют пробой как явление механического разрушения. Между тем ни те и ни другие не поставили перед собой вопроса, а насколько ясной представляется физическая картина плавления и механического разрушения. Спорящие ученые молчаливо исходили из представления, что явления плавления и механического разрушения, давно изучаемые физикой, давно известные человечеству, должны быть понятны и известны науке в деталях. Между тем оказывается, что явления плавления и механического разрушения кристаллов представляются не менее, если не более, физически неизученными, чем пробой.

Вполне возможно, что явление пробоя, которое можно изучать с помощью более совершенной аппаратуры и методики, даст необходимые материалы для понимания атомистической картины процессов при плавлении и механическом разрушении твердых тел.

Теоретическое рассмотрение пластической деформации и механического разрушения, плавления или электрической прочности может быть проведено тремя различными путями. Один из них состоит в построении феноменологической теории явления на основе обобщения опытных законов для протекания процессов в простейших случаях. Эти законы формулируются математически и затем делаются попытки решения получающихся уравнений, позволяющих при различных условиях анализировать поведение твердых тел в более сложных случаях. Второй путь, приближающий нас к решению проблем свойств твердых тел, имеет целью создание теории механизма, атомных движений, сопровождающих пластическую деформацию, плавление или пробой. Описание молекулярных движений при пластической деформации, пробое находится еще в ранней стадии своего развития. Третье направление в разработке процессов разрушения кристаллов—термодинамическое. Имеется термодинамическая теория плавления (Я. И. Френкель), механического разрушения (Ферз), пробоя (Геллер).

При раздельном рассмотрении свойств диэлектриков, зная, например, величину электрической прочности, ничего нельзя сказать о других важнейших характеристиках вещества, температуре плавления или электропроводности. В современной технике твердые диэлектрики несут комбинированную нагрузку. Необходимо бывает одновременно оценить несколько свойств диэлектрика. Проведенные в этом сообщении сопоставления свойств кристаллических диэлектриков и установление их зависимости от одной

характеристики—энергии решетки вызывает также определенный интерес для построения единой теории свойств ионных кристаллов.

Высокие электрические свойства кристаллов с большой величиной энергии решетки могут найти более широкое практическое применение.

Современная техника позволяет выращивать кристаллы большой величины из растворов и расплавов. Освоена технология изготовления из растворов больших монокристаллов сегнетовой соли, купоросов. Из расплава выращивают кристаллы щелочно-галогидных солей, а также MgO , SrO , BaO , Al_2O_3 , SiO_2 и др.

Возможно организовать промышленное производство монокристаллов. Имеются удачные опыты изготовления путем прессования в горячем состоянии в вакууме керамических материалов весьма высокой однородности, по плотности, приближающейся к плотности монокристаллов.

Учитывая высокие диэлектрические свойства монокристаллов, пора разрабатывать промышленную технологию их получения и внедрения как однородных диэлектриков в практические изделия.

Нарушение правильности структуры кристаллической решетки ионных диэлектриков типа каменной соли однозарядными и двухзарядными ионами сопровождается увеличением электропроводности, диэлектрических потерь, твердости, механической прочности, уменьшением температуры плавления, электрической прочности и пластичности, то есть ухудшением диэлектрика. Возможно, что в решетках более сложного типа, например, рутила по примеру с металлами, дело будет обстоять иным образом.

Нужно вводить примеси, которые бы увеличивали связь между ионами, уменьшали запас свободной энергии, увеличивали внутреннюю энергию и для сплавов энтропию системы.

Сплавы ионных диэлектриков, их твердые растворы могут дать изолирующие материалы с хорошими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жданов В. и Тихонова Л. ЖЭТФ, 18, 552, 1948.
2. Коттрель А. Х. УФН, XLVI, 179, 1952.
3. Жданов В. и Конусов В. ЖЭТФ, 17, 976, 1947.
4. Френкель Я. И. УФН, 30, 11, 1946.
5. Heller W. R. Phys. Rev. 84, 1131, 1951.
6. Борн М. и Гепперт-Мейер М. Теория твердого тела. ОНТИ, 1938. Я. И. Френкель. Электрическая теория твердых тел. Изд-во Сабашниковых, 1924.
7. Френкель Я. И. Теория твердых и жидких тел. ГТТИ, 1934.
8. Зейтц Ф. Современная теория твердого тела, ГТТИ, 1949.
9. Волькенштейн Ф. Ф. Электропроводность полупроводников. ОГИЗ, 1947.
10. Кузнецов В. Д. Физика твердого тела. Томск, 1937.
11. Герцфельд К. Ф. ГТТИ, 1936.
12. Герцфельд К. Ф. Кинетическая теория материи, ОНТИ, 1935.
13. Капустинский А. Ф. Физическая химия металлургических процессов. ОНТИ, 1933.
14. Рабинович Е. и Тило Э. Периодическая система элементов. ГТТИ, 1933.
15. Сканава Г. И. Физика диэлектриков. ГИТТЛ, 1949.