

The background of the cover is a vibrant, abstract composition. It features a dense pattern of overlapping circles and lines in shades of red, orange, and yellow. The circles vary in size and some are solid, while others are hollow. The lines are thin and radiate from the center, creating a sense of depth and movement. The overall effect is a dynamic and energetic visual field.

非金属 导电功能材料

李福燊 等编著



化学工业出版社

非金属导电功能材料

李福燊 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

非金属导电功能材料/李福燊等编著. —北京: 化学工业出版社, 2006. 10
ISBN 978-7-5025-9587-6

I. 非… II. 李… III. 非金属材料: 导电材料. 功能材料 IV. TM242

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 130771 号

责任编辑: 邢 涛
责任校对: 战河红

文字编辑: 林 丹
装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 北京市兴顺印刷厂
850mm×1168mm 1/32 印张 11 $\frac{3}{4}$ 字数 345 千字
2007 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 32.00 元

版权所有 违者必究

前 言

在传统的概念中，能够用作导电体的固体材料一般都是金属。但随着科学技术的进步，固态导电材料的种类越来越多，材质范围也越来越广。过去一般都认为是绝缘体的高分子有机材料中有了能用作导电材料的物质，20世纪80年代出现的陶瓷高温超导体更是令世界震惊。这些新材料的涌现恰恰反映了材料科学近年来的巨大进步。

先进的导电功能材料现在已经成为中外科研工作者的研究重点之一，逐渐形成了规模产业，新的导电功能材料解决了传统导电材料无法兼顾高强度和高导电性的难题，使这两种性能得到完美的统一，从而在电力系统、机电装备、微机电系统以及超导领域得到广泛的应用，带来巨大的产值及丰厚的利润。

由于我们和非金属导电材料接触较多，于是萌生了对这类材料进行梳理归纳的想法，恰逢化学工业出版社约稿，便组织撰写了本书，贡献给在相关领域工作的读者。全书共分5章：第1章导电陶瓷材料，由曹文斌执笔；第2章快离子导电材料——固体电解质，由李福荣执笔；第3章混合导体，由仇卫华执笔；第4章高温超导陶瓷，由陈宁执笔；第5章导电高分子材料，由管荻华执笔。

对这些材料，我们只能说是在科研和教学工作中接触较

多，即使仅就每个人所面对领域，在工作中也有偏重，加之水平所限，因此内容上难免存在偏颇和不足，还望读者，尤其是行内专家不吝赐教，批评指正。

李福桑

2007年1月

目 录

1 导电陶瓷材料	1
1.1 概述	1
1.2 电子导电陶瓷的导电机理	2
1.2.1 电子电导	2
1.2.2 电子迁移率	2
1.2.3 载流子浓度	3
1.2.4 电子电导率	6
1.2.5 影响电子电导率的因素	7
1.2.6 晶格缺陷与电子电导	10
1.3 几种典型的导电陶瓷	10
1.3.1 石墨	10
1.3.2 SiC	13
1.3.3 MoSi ₂	19
1.3.4 氮化钛陶瓷	26
1.3.5 硼化物电子陶瓷	28
1.3.6 半导体陶瓷材料	36
1.4 电子导电陶瓷的应用	41
1.4.1 高温发热体	41
1.4.2 冶金工业电极材料	42
1.4.3 半导体陶瓷材料	42
参考文献	45
2 快离子导电材料——固体电解质	47
2.1 离子晶体	48

2.1.1	离子晶体的结构特征	48
2.1.2	离子化合物的化学式与摩尔化学式量	50
2.1.3	离子半径	50
2.1.4	离子半径比效应	52
2.1.5	离子半径的变化	55
2.1.6	离子晶体的点阵能	55
2.2	晶体中的缺陷	59
2.2.1	缺陷类型	60
2.2.2	点缺陷数目的统计计算	62
2.2.3	点缺陷的表示方法	65
2.2.4	离子晶体中点缺陷的电荷平衡	66
2.2.5	离子晶体中的缺陷及其生成反应方程式	66
2.2.6	晶体中的扩散与电导	71
2.3	离子晶体电导与环境的关系	73
2.3.1	肖特基缺陷浓度与气相分压力的关系	73
2.3.2	电导随环境气体分压的变化	78
2.3.3	准化学平衡平衡常数的计算	80
2.4	掺杂晶体化合物中的缺陷和电导	83
2.4.1	以 PbS 中加入 Bi 为例	84
2.4.2	以 ZrO_2 中掺入 CaO 为例	88
2.5	固体电解质的传导机理和特性	91
2.5.1	固体电解质的结构特征与迁移性质	91
2.5.2	固体电解质中的电子导电——固体电解质的混合导电 特性	92
2.5.3	固体电解质电子导电特性的实验测定	100
2.5.4	电子电导率和离子电导率的分别测定	105
2.5.5	影响固体电解质电导率的因素	108
2.6	固体电解质电化学	112
2.6.1	固体电解质的电极过程	112
2.6.2	固体电解质的稳定性	122

2.7	陶瓷固体电解质的分类	124
2.7.1	氧离子导体——萤石型氧化锆固体电解质	125
2.7.2	钠离子导体—— β - Al_2O_3 固体电解质	129
2.7.3	银离子导体——AgI 类型的固体电解质	133
2.7.4	其他离子导体	133
2.8	固体电解质的应用	134
2.8.1	物理化学研究中的应用	136
2.8.2	化学传感器中的应用	142
2.8.3	化学电源中的应用	153
2.8.4	在物质提取中的应用	154
2.8.5	其他应用	155
	参考文献	155
3	混合导体	156
3.1	概述	156
3.1.1	混合导体的特点	156
3.1.2	固态化合物中的导电现象	159
3.1.3	绝缘体、电子导体或离子导体与 MIEC 的关系	166
3.1.4	如何确定电子和离子分电导	170
3.2	嵌入型混合导体的电极反应	173
3.2.1	嵌入型材料电极过程	173
3.2.2	嵌入化合物的结构特征	173
3.3	嵌入型导电陶瓷材料在锂离子电池中的应用	190
3.3.1	材料制备工艺对材料性能的影响	190
3.3.2	体相掺杂对材料性能的影响	207
3.4	固体氧化物燃料电池电极材料	236
3.4.1	阳极材料	237
3.4.2	阴极材料	248
	参考文献	255

4 高温超导陶瓷	259
4.1 发展历史	259
4.2 基本现象	265
4.2.1 零电阻现象——完全导电性	265
4.2.2 迈斯纳效应——完全抗磁性	266
4.2.3 约瑟夫效应——量子隧道效应	267
4.3 测量和制备	268
4.3.1 超导临界温度 T_c 的测量方法	268
4.3.2 氧化物高温超导材料的制备工艺	270
4.4 综合应用	272
4.4.1 超导强电应用	272
4.4.2 超导限流器	273
4.4.3 超导储能装置	273
4.4.4 超导量子干涉器 (SQUID)	274
4.4.5 超导计算机	275
4.4.6 超导体微波器件	275
4.4.7 超导磁悬浮列车	277
4.4.8 核研究中的应用	277
4.4.9 核磁共振成像技术	278
4.4.10 在军事上的综合应用	279
4.5 物理和化学性能	281
4.5.1 铜氧化合物的结构特性	281
4.5.2 新型铜氧化物超导体的结构特性	283
4.5.3 C_{60} 掺杂超导体的结构特性	285
4.5.4 MgB_2 体系的结构特性	286
4.5.5 铜氧化物超导体的相图特性	286
4.5.6 铜氧化物超导体的相干长度和穿透深度	287
4.5.7 高温超导体的能隙特点	289
4.5.8 正常态性质反常	291

4.6	超导理论	293
4.6.1	传统超导体的超导理论——BCS理论	293
4.6.2	氧化物高温体超导理论	294
4.6.3	了解高温超导机理的有效方法——电子结构研究	296
4.6.4	铜氧化物的强关联理论	298
4.6.5	对各种超导理论的总结	299
	参考文献	300
5	导电高分子材料	302
5.1	概述	302
5.2	复合型导电高分子材料	304
5.2.1	炭黑填充型	304
5.2.2	金属填充型	309
5.2.3	共混复合型	310
5.2.4	复合型导电高分子材料的应用	312
5.3	结构型导电高分子材料	315
5.3.1	共轭高分子	315
5.3.2	高分子电荷转移配合物	338
5.3.3	金属有机高分子	340
5.3.4	光电导高分子材料	344
5.3.5	高分子压电材料和热电材料	350
5.3.6	高分子固体电解质	356
	参考文献	361

1 导电陶瓷材料

1.1 概述

导电陶瓷材料主要是指陶瓷材料中具备离子电导、电子/空穴电导的一类陶瓷材料。这类材料是微电子及光电子工业中制备基础元件的关键材料。根据导电性能来分,陶瓷包括绝缘陶瓷和导电陶瓷。导电陶瓷包括超导、导体以及半导体陶瓷,其中既有离子电导陶瓷,也有电子电导陶瓷。绝缘陶瓷则主要包括常用绝缘陶瓷、封装基片用绝缘陶瓷、介电陶瓷、铁电陶瓷、压电陶瓷以及热释电陶瓷等。此外,还有与上述材料相关的磁性陶瓷和光学陶瓷。随着现代通讯、计算机、微电子、光电子、机器人制造、生物工程以及核技术等高科技的飞速发展,对电子陶瓷元器件的要求也愈来愈高,高性能复合型电子陶瓷材料的研究开发引起了世界各先进工业国家的高度重视。

导电陶瓷材料是从 20 世纪初期发展起来的,经历了电介质陶瓷—压电铁电陶瓷—半导体陶瓷—快离子导体陶瓷—高温超导陶瓷—高性能复合型电子陶瓷的发展历程。由于该类材料一般具有较大的禁带宽度,因此它们的一些电性能可以在较宽的范围内进行调节;由于结构的不对称性而具有的压电、热释电性以及非线性光学性能等也可以很好地加以控制。尤其是近十年来,随着微电子技术、光电子技术、信息技术等高新技术的发展以及高纯超微粉体技术、厚膜与薄膜技术的进一步完善,导电陶瓷材料体系围绕新材料的探索、传统导电陶瓷材料的改性、材料与器件的一体化研究与应用等方面开展了广泛的研究,成为材料科学工作者十分活跃的研究领域,也为信息时代的蓬勃发展奠定了良好的基础。到 20 世纪 80 年代末,电子器件应用的陶瓷产品已占世界上先进陶瓷销售额的 70% 左右。

1.2 电子导电陶瓷的导电机理

1.2.1 电子电导

电子导电的方式主要存在于导体和半导体陶瓷之中。陶瓷在外界能量（如加热、辐射）的作用下，价带中的电子获得能量，跃迁到导带成为自由电子，同时在价带中产生电子空穴。自由电子带负电，电子空穴带正电，两种带电粒子在外界电场的作用下做定向运动，就可在陶瓷中产生电流，达到导电的目的。电子导电陶瓷的载流子有两种：带负电的电子和带正电的空穴。

已经知道，电子电导的基本公式如式(1-1)所示。

$$\sigma_e = \sum n_i q_i \mu_i = n_e e \mu_e + n_h e \mu_h \quad (1-1)$$

式中， n_i 为载流子浓度； q_i 为载流子电量； μ_i 为电子迁移率。

由公式(1-1)可知，电子电导决定于电子迁移率与载流子的浓度。

1.2.2 电子迁移率

(1) 经典力学理论推导 根据经典理论，在外电场 E 的作用下，电子迁移的加速度 a 为

$$a = eE/m_e \quad (1-2)$$

$$\text{平均速度为} \quad \bar{v} = \tau eE/m_e \quad (1-3)$$

$$\text{迁移率为} \quad \mu_e = \bar{v}/E = \tau e/m_e \quad (1-4)$$

式中， E 为外电场电势； e 为电子电荷； m_e 为电子质量； τ 为松弛时间，与晶格缺陷及温度有关。经典模型中，电子视为是自由的，实际晶体中却不是这样的。

(2) 量子力学推导 由量子力学推导可得，电子迁移的加速度 a 为

$$a = eE_0 \times \frac{4\pi^2}{h^2} \times \frac{d^2 E}{dk^2} \quad (1-5)$$

式中， k 为波数； h 为普朗克常数。

$$\text{令} \quad m^* = \frac{h^2}{4\pi^2} \times \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1} \quad (1-6)$$

m^* 定义为电子的有效质量，对自由电子， $m^* = m_e$ ；对晶体中的电子， m^* 与 m_e 不同， m^* 决定于能态（电子与晶格的相互作用强度）。仿照自由电子迁移率 μ_e 的计算方法，就可计算出晶格场

中的电子迁移率为

$$\mu_e = \tau e / m^* \quad (1-7)$$

m^* 考虑了电子与晶格的相互作用强度, 对于氧化物, m^* 一般为 m_e 的 2~10 倍; 对于碱性盐, $m^* = \frac{1}{2} m_e$, τ 除与晶格缺陷有关外, 还决定于温度。

对于半导体材料而言, 电子和空穴的有效质量大小是由半导体材料的性质决定的, 所以不同的半导体材料, 电子和空穴的有效质量也不同。

1.2.3 载流子浓度

根据能带理论, 只有导带中的电子或价带顶部的空穴才能参与导电。从图 1-1 可以看出, 导体中导带和价带之间没有禁区, 电子进入导带不需要能量, 因而导电电子的浓度很大。在绝缘体中价带和导带隔着一个很宽的禁带 E_g , 电子由价带到导带需要外界供给能量, 使电子激发, 实现电子由价带到导带的跃迁, 因而通常导体中的导电电子浓度很小。半导体和绝缘体有相类似的能带结构, 而半导体的禁带较窄 (E_g 较小), 电子跃迁比较容易。

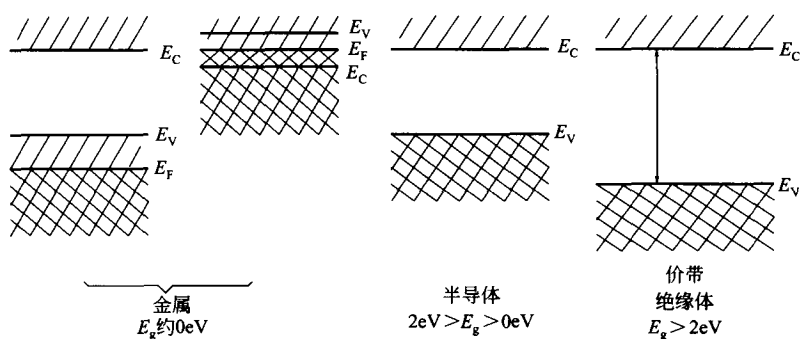


图 1-1 金属、半导体和绝缘体的能带结构

陶瓷材料中电子电导比较显著的主要是半导体陶瓷。下面以半导体为例, 讨论载流子浓度。

1.2.3.1 本征半导体中的载流子浓度

根据能带理论, 半导体在热力学零度时, 因为导带中没有电

子，在电场不导电。如果存在外界作用（如热、光辐射），电子受热激发，从价带跃迁到导带，使导带产生自由运动的电子，而价带产生自由运动的空穴，见图 1-2，它们统称为本征载流子。若载流子只由半导体晶格本身提供，这类半导体叫本征半导体。载流子浓度多少决定了高纯半导体的导电性。

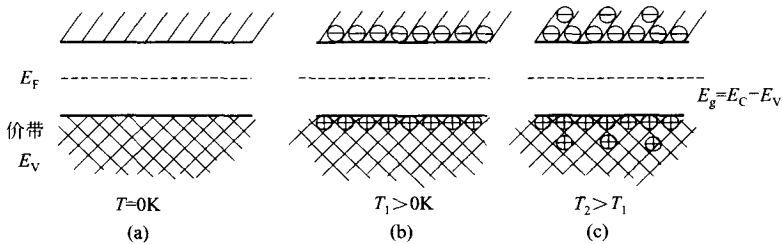


图 1-2 本征半导体的能带

本征载流子浓度是与能隙（也叫禁带宽度）密切相关的，如在室温下，能隙为 4eV 的晶体，本征载流子浓度基本为零，观察不到导电性。大部分常用半导体的能隙值在十分之几电子伏特，它们在室温下的电阻率一般在 $10^{-3} \sim 10\Omega \cdot \text{cm}$ 之间。除与材料种类有关外，能隙还随温度变化，温度越高能隙越小，这主要是由于温度升高，晶格膨胀，并且晶格振动加剧。

根据费米统计理论，导带中的电子浓度 n_e 可表示为

$$n_e = \int_{E_C}^{\infty} G_C(E) F_e(E) dE \\ = N_C \exp[-(E_C - E_F)/kT] \quad (1-8)$$

式中， $G_C(E)$ 为导带的电子状态密度； $F_e(E)$ 为电子存在的概率； N_C 为导带的有效状态密度。根据费米-狄拉克分布函数， $F_e(E)$ 为

$$F_e(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_F)/kT]} \quad (1-9)$$

本征半导体中，价带中的空穴和导带中的电子浓度相等，空穴的分布函数 F_h 和电子的分布函数 F_e 之间的关系是 $F_h = 1 - F_e$ 。价带中空穴的浓度 n_h ，可仿照导带电子浓度计算。

$$n_h = \int_{-\infty}^{E_V} G_V(E) F_h(E) dE$$

$$= N_V \exp[-(E_F - E_V)/kT] \quad (1-10)$$

式中, E_C 、 E_V 、 E_F 分别为导带底部能级、价带顶部能级和费米能级; $G_V(E)$ 为价带的空穴状态密度; N_V 为价带的有效状态密度。而在本征半导体中, $n_e = n_h$, 所以有

$$n_e = n_h = N \exp(-E_g/2kT) \quad (1-11)$$

式中, N 为等效状态密度。

1.2.3.2 杂质半导体中的载流子浓度

当有一定量的杂质掺入半导体时, 半导体变成了非本征半导体, 而且引进了杂质能级。根据对导电性的影响, 杂质可分为以下两类。

(1) 施主型 这类杂质能提供电子, 如第五族元素砷 (As) 掺入第四族的锗 (Ge) 中, 这种半导体称为 n 型半导体。

(2) 受主型 这类杂质能提供空穴, 如第三族元素硼 (B) 加入硅或锗中, 这种半导体为 p 型半导体。

n 型与 p 型半导体的能带见图 1-3, 从图中可以看出对于 n 型半导体, 施主杂质的能级处于禁带中导带底之下, 只需要很少的能量, 就能将施主电离, 使其电子跃迁到导带中, 这种半导体中电子是多数载流子, 空穴是少数载流子, 主要依靠电子导电。而对于 p 型半导体, 受主杂质能级处于禁带中价带顶之上的某一位置。这样, 价带中的电子受激发跃迁至该杂质能级比跃迁到导带要容易得多。价带中电子跃迁后留下了空穴, 这些空穴是可以导电的。故在 p 型半导体中空穴是多数载流子。

对于 n 型半导体, 设单位体积中有 N_D 个施主原子, 施主能级

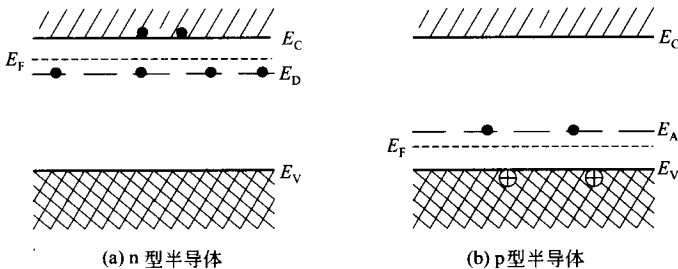


图 1-3 n 型与 p 型半导体的能带

为 E_D ，具有电离能 $E_i = E - E_D$ 。当温度不高时，即 $E_i \ll E_g$ ，导带中的电子几乎全部由施主能级提供。则导带中的电子浓度 n_e 和费米能级为

$$n_e = (N_C N_D)^{\frac{1}{2}} \exp[-(E_C - E_D)/2kT] \quad (1-12)$$

$$E_F = \frac{1}{2}(E_C + E_D) - \frac{1}{2}kT \ln \frac{N_C}{N_D} \quad (1-13)$$

对于 p 型半导体，仿照上式，在温度不很高时，同样可以有

$$n_h = (N_V N_A)^{\frac{1}{2}} \exp[-(E_A - E_V)/2kT] \quad (1-14)$$

$$E_F = \frac{1}{2}(E_V + E_A) - \frac{1}{2}kT \ln \frac{N_A}{N_V} \quad (1-15)$$

式中， N_A 为受主杂质浓度； E_A 为受主能级； E_i 为电离能， $E_i = E_A - E_V$ 。

1.2.4 电子电导率

电子电导率可按公式(1-16) 计算。

$$\sigma = nq\mu \quad (1-16)$$

式中， n 为单位体积内的载流子数， cm^{-3} ； q 为每一载流子的荷电量； μ 为载流子在单位电场中的迁移速度。在电子电导中，载流子电子、空穴浓度、迁移率常常不一样，计算时应分别考虑。

对于本征半导体，其电导率为

$$\begin{aligned} \sigma &= n_e e \mu_e + n_h e \mu_h \\ &= N \exp(-E_g/2kT) (\mu_e + \mu_h) e \end{aligned} \quad (1-17)$$

式中， μ_e 、 μ_h 分别为电子与空穴的迁移率。

n 型半导体的电导率为

$$\sigma = N \exp(-E_g/2kT) (\mu_e + \mu_h) e + (N_C N_D)^{\frac{1}{2}} \exp(-E_i/2kT) \mu_e e \quad (1-18)$$

式中第一项与杂质浓度无关。第二项与施主杂质浓度 N_D 有关，因为 $E_g > E_i$ ，故在低温时，杂质电导起主要作用（即第二项起主要作用）；高温时，杂质已全部离解，本征电导起作用（即第一项起主要作用）。

同样，p 型半导体电导率为

$$\sigma = N \exp(-E_g/2kT) (\mu_e + \mu_h) e + (N_V N_A)^{\frac{1}{2}} \exp(-E_i/2kT) \mu_e e \quad (1-19)$$

实际晶体的导电机构比较复杂，电子电导率与温度关系的典型曲线如图 1-4 所示。

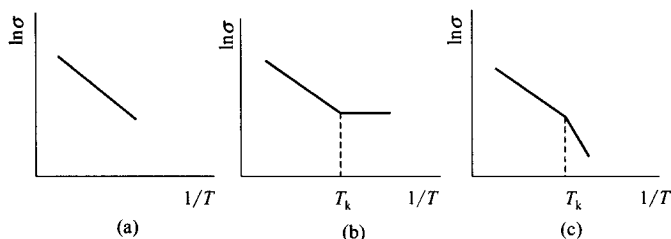


图 1-4 电导率与温度的关系

从图 1-4 可知，(a) 具有线性特性，表示该温度区间具有始终如一的电子跃迁机构；(b) 和 (c) 都在 T_k 处出现明显的转折，其中 (b) 表示在低温区主要以杂质电子电导为主，高温区以本征电子电导为主；(c) 表示在同一晶体中同时存在两种杂质时的电导特性。

1.2.5 影响电子电导率的因素

1.2.5.1 温度对电导率的影响

在温度变化不大时，电导率与温度关系符合指数式。下面详细分析温度的影响。

在迁移率 $\mu_e = \tau e / m^*$ 的公式中， τ 是载流子和声子碰撞的特征弛豫时间，它除了与杂质有关外，主要决定于温度。 τ 的温度关系决定了迁移率的温度关系，温度越高，晶体缺陷越多，电子散射概率越大， τ 越小。所以，总的迁移率 μ 受散射的控制，设其包括以下两大部分。

① 声子对迁移率的影响可写成

$$\mu_L = aT^{-3/2} \quad (1-20)$$

② 杂质离子对迁移率的影响可写成

$$\mu_I = bT^{3/2} \quad (1-21)$$

二者叠加可得总的迁移率

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_I} + \frac{1}{\mu_L} \quad (1-22)$$

式中， a 、 b 为常数，取决于不同的材料。由图 1-5 可以看出，