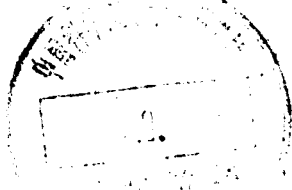


电 子 陶 瓷

天津大学 沈继耀 胡宗民
华南工学院 谈家琪 徐廷献 合 编
宋国强 郭育源

1108506



国防工业出版社

内 容 简 介

本书比较系统地阐述了电子陶瓷的基本性质、工艺原理、重点瓷料的组成、结构、性能和产生要点以及瓷介电容器的结构、设计原理和装配工艺，并在最后一篇介绍了新材料和新应用。

本书可作为高等工科院校技术陶瓷或电子陶瓷类型的专业教学用书，也可供从事这方面工作的科技人员学习参考。

前 言

本书系高等学校工科电子类“无线电陶瓷材料与器件”和“技术陶瓷”专业统编教材之一。

为了使读者对电子陶瓷的基本性质、工艺原理，重点瓷料的组成、结构、性能和生产要点，新材料和新应用以及瓷介电容器的结构、设计原理和装配工艺等有一比较全面、比较系统的了解，本书编排了下列六篇内容：第一篇从电子陶瓷的基本性能出发介绍了一些重要电性质的定义、机制、影响因素和测量方法；第二篇比较系统地讨论了电子陶瓷的生产工艺过程和原理；第三篇和第四篇结合装置瓷和电容器陶瓷的重点瓷料讨论了它们的组成、结构、性能和生产要点；第五篇介绍瓷介电容器的类型、结构、设计原理和装配工艺；第六篇介绍了新材料和新应用。通过这些内容的学习，预期能使读者对电子陶瓷的代表性品种的组成、加工过程、结构、性能、使用及其相互间的关系有一个系统的基本了解，为从事电子陶瓷的研制奠定基础。本书是按160学时数编写的，各学校可根据教学计划删增某些内容。本书不包括磁性瓷及压电陶瓷的内容。

本书编写工作的分工是：第二篇和第五篇依次由华南工学院无线电陶瓷材料与器件专业郭育源和宋国强负责，其他各篇由天津大学技术陶瓷专业徐廷献（第一篇、第六篇第一、二、四章），沈继耀（第三篇第一、二、三章，第四篇第二、三、四章、第六篇第三、五章）胡宗民（第三篇第四、五章，第四篇第三、五章）、谈家琪（第四篇第一章）负责。全书最后由天津大学沈继耀统稿。

水平所限，错误与不妥之处希批评指正。

编 者

一九七九年二月

目 录

前 言

第一篇 电子陶瓷的电性质

第一章 电阻率·····	(1)
第二章 介电常数·····	(15)
第三章 介质损耗·····	(27)
第四章 绝缘强度·····	(37)

第二篇 电子陶瓷工艺原理

第一章 原料及其加工工艺·····	(51)
第一节 天然原料·····	(51)
第二节 化工原料·····	(59)
第二章 备料及成型工艺·····	(67)
第一节 配料计算·····	(67)
第二节 备料工艺·····	(70)
第三节 成型·····	(83)
第三章 电子陶瓷的排胶和烧成工艺·····	(101)
第一节 排胶·····	(101)
第二节 烧成·····	(103)

第三篇 装 置 瓷

第一章 滑石瓷·····	(113)
第一节 滑石瓷的组成和性能·····	(113)
第二节 配方和工艺要点·····	(118)
第二章 氧化铝瓷·····	(124)
第一节 Al_2O_3 瓷的类型和性能·····	(124)
第二节 组成与性能间的关系·····	(126)
第三节 Al_2O_3 陶瓷的应用和金属化·····	(149)
第三章 高热导率瓷·····	(153)
第一节 高热导率材料的结构特点·····	(153)
第二节 BeO 瓷·····	(155)
第三节 BN 瓷·····	(157)
第四节 AlN 瓷·····	(162)

第四章 长石瓷和低碱瓷	(165)
第一节 长石瓷	(166)
第二节 低碱瓷	(168)
第五章 釉料	(170)
第一节 玻璃和釉的基本性质	(171)
第二节 釉的性能及制备工艺	(174)

第四篇 电容器陶瓷

第一章 高频电容器陶瓷	(178)
第一节 高频电容器陶瓷的性能特点和分类	(178)
第二节 金红石瓷	(181)
第三节 钛酸钙瓷和钙钛硅瓷	(187)
第四节 钛酸镁瓷和镁钽钛瓷	(192)
第五节 锡酸盐瓷和锆酸盐瓷	(197)
第六节 钛铌铋瓷	(201)
第二章 铁电电容器陶瓷	(205)
第一节 $BaTiO_3$ 晶体的结构和性质	(205)
第二节 $BaTiO_3$ 基陶瓷的组成结构和性质	(213)
第三节 $BaTiO_3$ 基电容器陶瓷的配方	(233)
第三章 半导体电容器陶瓷	(242)
第一节 $BaTiO_3$ 陶瓷的半导化	(243)
第二节 表面层陶瓷介质	(251)
第三节 边界层陶瓷介质	(253)
第四章 反铁电电容器陶瓷	(265)
第一节 $PbZrO_3$ 的结构	(265)
第二节 反铁电材料的储能特性	(267)
第三节 $Pb(Zr, Ti, Sn)O_3$ 陶瓷	(269)
第五章 独石结构电容器瓷料	(274)
第一节 低温烧结Ⅰ型(低频)独石电容器瓷料的配方和性能	(275)
第二节 高温烧结独石电容器瓷料	(282)
第三节 低温烧结Ⅰ型(高频)独石电容器瓷料	(284)
第四节 独石结构电容器用玻璃釉介质	(289)
第五节 低温烧结独石瓷介电容器的生产工艺	(290)

第五篇 瓷介电容器

第一章 瓷介电容器性能及设计原理	(297)
第一节 瓷介电容器的热计算	(297)
第二节 瓷介电容器的抗电强度	(301)

第三节	瓷介电容器的设计计算	(311)
第二章	瓷介电容器结构分类	(318)
第一节	低压瓷介电容器的形状结构	(318)
第二节	高压瓷介电容器的形状结构	(320)
第三节	瓷介微调电容器	(322)
第三章	瓷介电容器装配工艺	(327)
第一节	瓷介电容器的装配工艺流程	(327)
第二节	瓷介电容器的电极制造工艺	(327)
第三节	瓷介电容器的焊接工艺	(341)
第四节	瓷介电容器的清洗工艺	(346)
第五节	瓷介电容器的封装保护	(347)

第六篇 电子陶瓷新材料和新应用

第一章	敏感性陶瓷材料及应用	(353)
第一节	热敏电阻	(353)
第二节	压敏电阻	(363)
第二章	光电陶瓷及应用	(371)
第三章	透明陶瓷及应用	(375)
第四章	微波介质陶瓷及应用	(383)
第五章	β - Al_2O_3 陶瓷及应用	(391)

第一篇 电子陶瓷的电性质

物质的基本电性质是能传导电流或被电场感应。人们熟知的金属能导电，陶瓷能绝缘，是物质能传导电流的两种类型，这两种类型既有区别又有联系。物质传导电流的能力通常用电导率或电阻率来衡量。所谓陶瓷能绝缘是有条件的，即在相对的比较低的电场强度的情况下是对的，当电场强度增加到足够高时，陶瓷的绝缘就被破坏，即由绝缘状态转变成导电状态，叫做击穿，击穿时的电场强度即为抗电强度。陶瓷被电场感应的性质通常用介电常数和介质损耗来衡量。电阻率、介电常数、介质损耗和抗电强度就是陶瓷材料基本的电性质。下面我们将分四章系统介绍。

第一章 电 阻 率

绝大部分电子陶瓷都要求能很好的绝缘。绝缘是相对于导电而言的。所谓绝缘就是不导电，不传导电流。但是绝对不导电的东西，或者说完全理想的绝缘材料是没有的。各种材料的绝缘性质不一样，有好有坏。如何衡量绝缘性质的好坏，影响绝缘性质好坏的因素是本章所要讨论的问题。

1. 绝缘电阻和电阻率

实际的绝缘材料能够微弱导电的原因，是由于在实际的绝缘材料中，总存在着一些联系弱的带电质点，它们在电场的作用下，沿电场方向作有规则的运动，形成微小的电流，叫漏电流，或简称漏电流。

为检验漏电流，按图 I-1-1 所示，取一块厚度为 h ，电极面积为 s 的试样 p ，加上直流电压 U 。经过一定时间后，可以发现漏电流 I 通过试样。在电压不太高的情况下，通过试样的漏电流与电压成正比，即：

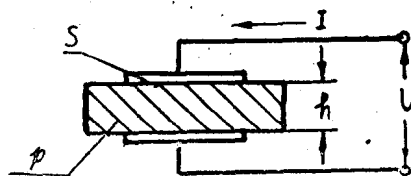


图 I-1-1 漏电流试验

$$I = U/R \quad (I-1-1)$$

式中 R 为绝缘电阻。该式即为在上述情况下的欧姆定律。绝缘电阻 R 的大小与试样的材料性质，几何尺寸等因素有关。对具体材料来说，绝缘电阻 R 与试样的厚度 h 成正比，与电极面积 s 成反比，即：

$$R = \rho h/s \quad (I-1-2)$$

式中 ρ 称为电阻率或比电阻。其意义为面积等于 1 平方厘米的电极，厚度等于 1 厘米的试样所具有的电阻。电阻率只与材料的性质有关，而与试样的几何尺寸无关，是表征材料性质

的特征参数。

应该指出，在电压很高的情况下，或者在电压刚一加上的瞬间，或者在加电压的过程中试样内部发生新的物理化学变化时，电流和电压之间的关系都不符合式 (I-1-1) 所表示的欧姆定律的形式，这是我们在使用上述公式时应该注意的。

习惯上，把电阻的倒数称为电导，用 G 表示；把电阻率的倒数称为电导率，用 γ 表示。即：

$$G = \frac{1}{R}, \quad \gamma = \frac{1}{\rho}$$

电导率习惯上又称比电导，或导电系数，其意义为面积为 1 平方厘米的电极，厚度为 1 厘米的试样的电导的大小。

根据上述公式，在实用单位制中，电压 U 的单位用伏特 (V)，电流 I 的单位用安培 (A)，电阻 R 的单位用欧姆 (Ω)，电导 G 的单位等于欧姆分之一 (Ω^{-1})。若电极面积 s 的单位用平方厘米 (cm^2)，试样厚度 h 的单位用厘米 (cm)，则电阻率的单位等于

$$\Omega \cdot \frac{\text{cm}^2}{\text{cm}} = \Omega \cdot \text{cm} (\text{欧姆} \cdot \text{厘米})$$

显然，电导率的单位等于 (欧姆) $^{-1}$ · (厘米) $^{-1}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。

按照物质电阻率的不同，可以分为导体，半导体及绝缘体三大类，它们的范围大致如下。

导体：	$10^{-8} \sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$
半导体：	$10^{-2} \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$
绝缘体：	$10^9 \sim 10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$

绝缘体又叫电介质。电子陶瓷基本上属于绝缘体，也有少部分是半导体或导体。金属基本上是导体。金属和电子陶瓷不仅仅是电阻率的数值不同，而且有本质的区别，即导电机理也不同。电子陶瓷主要是“弱束缚”的离子，少数是“弱束缚”的电子导电，金属则是自由电子导电。因此，金属和电子陶瓷的导电规律，在许多方面也是不同的。

2. 体积电阻率和表面电阻率

在金属中，由金属表面传导的电流与由金属内部传导的电流相比较，可以忽略，因而没有必要将表面导电现象和内部导电现象区分开来。在电子陶瓷中则不然，必须将这两种现象分开，因为，对陶瓷来说，它们的数量已可互相比较，甚至，从表面传导的电流，比从体积内部传导的电流数量更大些。电子陶瓷的这一特性，可以用图 I-1-2 进一步说明。

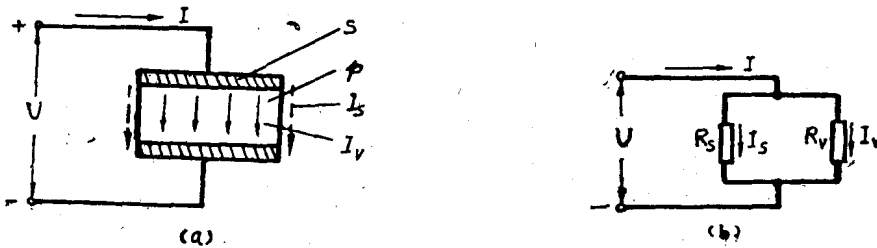


图 I-1-2 表面电流和体积电流

图 (I-1-2, a) 中虚线箭头表示的是陶瓷试样表面流过的电流——表面电流 I_s , 实线箭头表示的是穿过陶瓷试样体积内部的电流——体积电流 I_v 。图 I-1-2, b 是它的等效电路, R_s 是表面电阻, R_v 是体积电阻, 它们分别等于:

$$R_s = \frac{U}{I_s}, \quad R_v = \frac{U}{I_v}$$

从图 (I-1-2), 体积电阻 R_v 的大小与试样厚度 h 成正比, 与电极面积 s 成反比, 类似于式 (I-1-2) 得到:

$$R_v = \rho_v \frac{h}{s} \tag{I-1-3}$$

式中 ρ_v 为体积电阻率, 或称比体积电阻, 单位为欧姆·厘米 ($\Omega \cdot \text{cm}$)。

从图 (I-1-2) 表面电阻 R_s 的大小, 与电极间距离 h 成正比, 与电极边缘长度 l 成反比, 即:

$$R_s = \rho_s \frac{h}{l} \tag{I-1-4}$$

式中 ρ_s 为表面电阻率, 或称比表面电阻, 单位为欧姆 (Ω)。

体积电阻率表示边长为 1 厘米的正立方体, 当电流从该立方体的相对两面通过时, 立方体电阻的大小。表面电阻率表示在材料表面上, 边长为任意大小的正方形, 当电流从该正方形的相对两边通过时, 正方形电阻的大小。

显然, 表面电导率与表面电阻率, 体积电导率与体积电阻率也互为倒数关系。

从以上讨论可知, 绝缘电阻应该是体积电阻和表面电阻的综合。

从以上讨论可看出, 体积电阻率对陶瓷材料来说是一个重要参数, 而对金属来说, 一般不需要区分体积电阻率和表面电阻率, 只用电阻率就可以了。

陶瓷的表面电阻率是表征陶瓷表面性质的重要常数。一般说来, 光滑的, 疏水性的, 干燥而清洁的表面, 具有较高的表面电阻率。

3. 测量

欲分别确定材料的体积电阻率和表面电阻率, 必须把体积电流和表面电流分开, 以便分别得到体积电阻和表面电阻。为此, 试样上的电极做成由环电极, 测量电极和高压电极组成的三电极系统, 如图 I-1-3 所示。

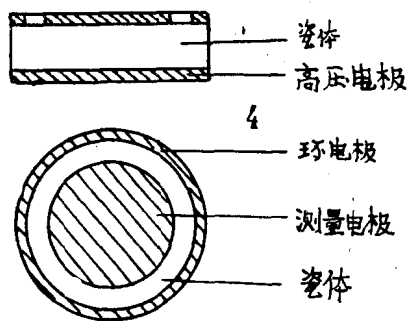


图 I-1-3 三电极系统

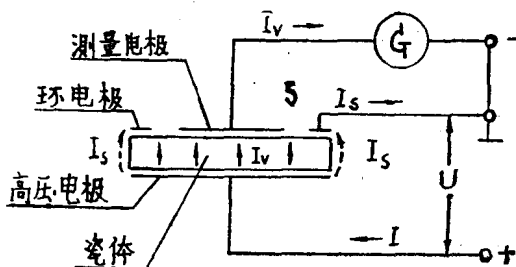


图 I-1-4 体积电阻率测量线路

为了说明三电极系统的作用，将试样接入图 I-1-4 所示的测量线路。图中 G 为微电流表。从图中可见，表面电流 I_s 通过环电极到地，只有体积电流 I_v 通过微电流表。所以，将有三电极系统的试样，接入该测量电路中，即可测量体积电流 I_v ，从而得到体积电阻和体积电阻率。

同理，按图 I-1-5 所示电路，即可测量表面电流 I_s ，从而计算表面电阻和表面电阻率。此时，高压电极接地，正高压加在环电极上， I_s 流经环电极与测量电极之间的环形间隙瓷体表面，方向如图 (I-1-5, b) 中箭头所示。有效测量面积是该环形间隙。

按下式计算体积电阻率 ρ_v 和表面电阻率 ρ_s ：

$$\rho_v = R_v \frac{s}{h} \text{ [欧姆} \cdot \text{厘米]} \quad (\text{I-1-5})$$

$$\rho_s = R_s \frac{2\pi}{\ln \frac{D_2}{D_1}} \text{ [欧姆]} \quad (\text{I-1-6})$$

式中：s——测量电极面积 (厘米²)；

h——试样厚度 (厘米)；

R_v ——体积电阻 (欧姆)；

R_s ——表面电阻 (欧姆)；

D_1 ——测量电极直径 (厘米)；

D_2 ——环电极内径 (厘米)；

π ——3.14；

ln——自然对数。

显然，采用两电极系统得到的测量结果，应该是绝缘电阻。

通常，电子陶瓷的绝缘电阻都比较大，一般在 10^{11} 欧姆以上。测量这样大的电阻，目前多采用超高绝缘电阻测试仪，例如，近年来我国生产的 CGZ-17B 型，ZC31-1 型，都能测量 10^{17} 欧姆的电阻。

4. 载流子

电子陶瓷作为绝缘体 (或电介质) 仍有漏电流存在这一事实说明，在瓷体中存在少量能传递电荷的质点叫载流子。载流子的存在是瓷体导电的内因。电子陶瓷中的载流子可以是离子、电子或者两者共同存在。离子作为载流子的电导称离子电导；电子作为载流子的电导称电子电导。一般，电子陶瓷中自由电子极少，主要是离子电导，在半导体陶瓷中常有较多的弱束缚电子，呈现电子电导。

离子电导和电子电导有本质的区别。离子的运动伴随着明显的质量变化，离子在电极附

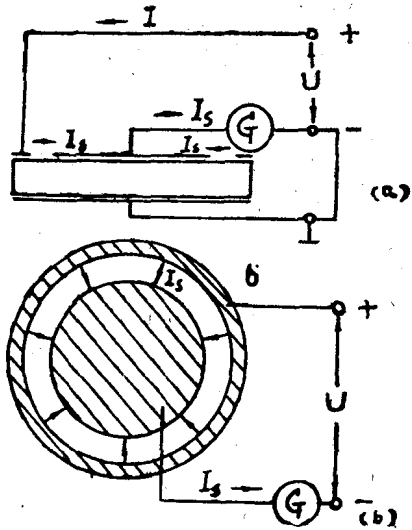


图 I-1-5 表面电阻率测量线路

近有电子得失，因而产生新的物质，这就是电化效应。新物质产生的量与通过的电量成正比，即遵从法拉第定律。显然电子电导没有这一效应。

电子电导的特征是具有霍尔效应，当电流 I 通过试样时，如果在垂直于电流的方向加上一磁场 H ，则在垂直于 $I-H$ 平面的方向将产生一电场 E_H ，这一现象称霍尔效应。电场 E_H 称霍尔电场（见图 I-1-6）。

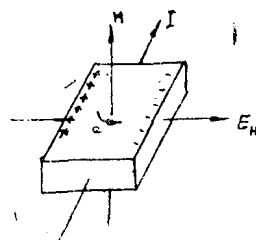


图 I-1-6 霍尔效应

霍尔效应的产生是由于电子在磁场作用下，产生横向位移的结果。离子质量比电子大的多，磁场的作用力相对的显得较小，因此，离子在磁场作用下，不呈现横向位移，因而，离子电导不呈现霍尔效应。

电子陶瓷中载流子的性质并不是固定不变的。首先，电场强度不同时，载流子的性质可能不同，最初联系弱的离子参加电导，电场增强时，联系强的离子也可能参加电导，在临近击穿时，明显地呈现电子电导。其次，温度不同时，载流子的性质也可能不同。比如，刚玉 (Al_2O_3) 低温时为杂质离子电导，高温时（超过 $1100^\circ C$ ）呈现电子电导。

下面对离子电导和电子电导分别做进一步讨论。

5. 离子电导

陶瓷中的离子电导，一部分由晶相提供，一部分由玻璃相提供，两者那个是主要因素，需要对具体瓷料作具体分析。通常，晶相的电导率比玻璃相小，在玻璃相含量较高时，例如，含碱的电阻瓷，电导主要取决于玻璃相，普通玻璃中的一些电导规律也适用于这种陶瓷，它的电导率比较大。相反，玻璃相含量较少的陶瓷，如刚玉瓷，其电导主要取决于晶相，具有晶体的电导规律，它的电导率也比较小。

玻璃相的离子电导规律通常可用玻璃网状结构理论来描述。玻璃结构网是由玻璃形成剂（例如 SiO_2 等）构成的不规则的连续的三维结构网。一些改性氧化物的正离子（例如 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} 等）则配置在结构网的某些空隙内，保持着微观局部区域内的电荷平衡。处于结构网间隙内的离子的类型和数量决定着玻璃相的离子电导：

1) 碱金属氧化物是能够显著降低玻璃相电阻率的氧化物。在一般情况下，碱金属氧化物是电子陶瓷的有害杂质。

2) 在含碱玻璃中当两种碱金属氧化物以适当比例共存时，较只有一种碱金属氧化物单独存在时，具有较高的电阻率，这一规律通常称为双碱效应或中和效应。

3) 含碱玻璃中碱土金属氧化物以及 PbO 等可以显著提高玻璃相的电阻率。这一效应称压碱效应或压抑效应。压碱是我们在生产某些瓷料（例如低碱瓷）时经常采用的办法。

晶体中的离子电导可以用晶格振动理论来描述。

晶体由于晶格结点（简称结点）上物质微粒的不同可分为离子晶体，原子晶体和分子晶体。离子晶体内占有结点的是带有电荷的离子，它们如果离开晶格上的固定位置，就能产生电流。原子晶体和分子晶体中占有结点的是电中性的原子和分子，它们不能直接充当载流子，只有存在外来杂质离子时才能引起电导。

离子晶体中的离子只在温度接近绝对零度时才趋于固定在晶格的结点上，即构成所谓的

理想晶体。温度升高，晶格上的离子在其固定位置附近作热振动。离子的热运动遵从统计规律，即每个离子热振动的能量有高低涨落（能量起伏）。也就是说，在大量的作热运动的离子中，有少数离子因达到较高的能量，从结点上脱落，离开结点而进入晶格间隙位置，形成填隙离子，而在原来的位置上留下空结点，称为空位。晶体内填隙离子及空位的形成，破坏了晶格的完整性，这是晶体缺陷的一种。此类缺陷与温度有密切关系，温度愈高，离子脱离结点的几率愈大，填隙离子和空位的数目愈多，所以叫做热缺陷。

晶体中常见的热缺陷有两种基本类型：

(1) 离子脱离结点后形成填隙离子和空位，这种缺陷称为弗仑克尔缺陷。此时，填隙离子和空位成对地出现。填隙离子可能返回原来的位置和空位复合，也可能与其他的空位复合，或者迁移到较远的间隙中继续存在，见图 I-1-7 (a)。总之，在一定温度下弗仑克尔缺陷的产生和复合过程达到一相对平衡。

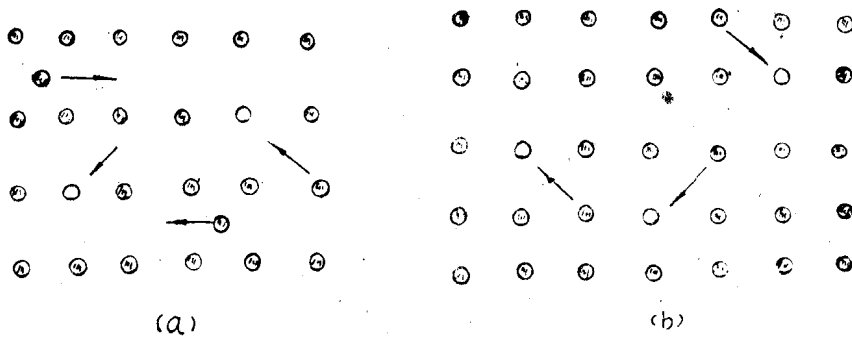


图 I-1-7 立方晶体中的弗仑克尔缺陷 (a) 和肖特基缺陷 (b)

(2) 晶体内部只有空位的缺陷称为肖特基缺陷。这是因为离子脱离结点后并不在晶体内部造成填隙离子，而迁至晶体表面正常的结点上形成新层。同时表面上的离子亦可能进入晶体内部与空位复合（见图 I-1-7(b)）。在一定温度下晶体内部的空位和表面上的离子达到相对平衡。

除热缺陷以外，杂质也是晶体缺陷的一种。离解性的杂质在晶体内形成杂质离子。杂质离子可替代原来的基本离子而占据结点位置，也可占据晶格的间隙位置形成填隙离子。

填隙离子和空位在热运动影响下不断产生和消失。在一定温度下，当单位时间内产生和复合的数目相符时，达到平衡状态，填隙离子和空位的数目保持不变。利用热力学的方法，可以计算出平衡状态下晶体单位体积内存在的填隙离子或空位数 n ，即填隙离子或空位的浓度。

$$n = N \exp\left(-\frac{W}{2KT}\right) \quad (I-1-7)$$

式中： N ——单位体积内晶格结点数或晶胞数； W ——形成一个填隙离子或空位所需的能量。 K ——玻尔兹曼常数， $K = 1.38 \times 10^{-16}$ 尔格/度 = 0.86×10^{-4} 电子伏/度； T ——绝对温度， $^{\circ}K$ 。指数中出现的 $\frac{1}{2}$ 因子是由于形成一个填隙离子的过程同时也形成了一个空位，即产生了两种能量状态的改变，这两种能量状态的浓度是相等的。显然，这是弗仑克尔

缺陷的情况。对肖特基缺陷，由于整个晶体是电中性的，正负离子空位成对地出现，正离子或负离子的空位浓度的表达式上式也适用。如果，在杂质离子的情形中，同样考虑它解离后原来位置上能量状态发生了变化，杂质离子形成的载流子浓度也可应用上式，但此时的N应为能够产生解离的杂质离子的总浓度，W为一个杂质离子解离所需要的能量。

对公式(I-1-7)分析可引出以下结论：(1)和正常结点上的离子比较，填隙离子具有较高的势能，处于介稳态，在电场作用下能形成离子电导，所以可把填隙离子看作是“活化”了的离子，即所谓活化离子，或称弱联系离子。(2)在一定温度下，活化离子或空位的浓度与离子解离或脱离结点所需的能量W有关，所以W可称活化能。在结构紧密的晶体中，离子脱离结点进入晶格间隙所需之能量，远大于离子迁移到表面所需之能量，这类晶体主要出现肖特基缺陷(如斜顽辉后，莫来石，刚玉等)。结构松散的晶体，离子排列不紧密，离子进入间隙的能量减小，容易产生填隙离子，这类晶体则以弗仑克尔缺陷为主(如含碱的电阻瓷)。(3)杂质离子若其半径比基本离子为小，则通常处于晶格的间隙内，而当杂质离子较大时，可能代替晶体的基本离子而占据结点位置，使基本离子进入间隙内或形成空位。晶体中杂质离子含量通常不多，但容易形成活化离子(活化能W小)，对晶体的导电性影响很大。

晶体内的填隙离子由于热运动的影响，可以不断地向邻近的间隙位置迁移。这种迁移，只有当填隙离子由于热运动的起伏获得足以克服周围离子作用的能量时，才可能实现。填隙离子在平衡时所处的位置，受到周围离子的作用能最低，从位能的分布来看，填隙离子处于周围离子造成的“势阱”中(图I-1-8)。离子要从一个间隙移向相邻的另一个间隙，必须克服周围离子所造成的势垒。设势垒的高度为u，则具有能量u的那些离子能跳过势垒而迁移。当温度为T时，按照统计规律，离子具有能量为u的几率与 $e^{-\frac{u}{KT}}$ 成比例。

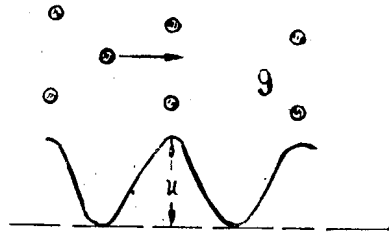


图 I-1-8 填隙离子的运动

若填隙离子在平衡位置上的热振动频率为 γ ，这也就是每秒内离子企图越过势垒的次数，则单位时间内每个离子达成迁移(越过势垒)的次数

$$p = \gamma \exp\left(-\frac{u}{KT}\right)$$

已知在温度T时，单位体积内的填隙离子或空位数为

$$n = N \exp\left(-\frac{W}{2KT}\right)$$

在单位时间内晶体的单位体积内填隙离子或空位发生迁移的总次数则为

$$P = np = N\gamma \exp\left(-\frac{W + 2u}{2KT}\right)$$

怎样理解公式表示的空位的迁移呢？空位周围处于结点上的离子，由于热运动的起伏可以迁移至空位上，使它原来所处的结点成为空位。这种结点上离子的迁移，也可看作是空位

作相反方向的迁移。空位也应看作是带电的，其所带电荷的符号与离子的符号相反，电量与离子的相同。空位运动概念的提出对描述该过程很有帮助。图 I-1-9 表示肖特基空位的形成与迁移。

空位也是能量最低的位置。空位的迁移也需克服周围离子造成的势垒。因此，空位迁移的总次数也应具有上式的形式。

填隙离子和空位在热运动影响下，不断地从一个位置向另一个位置迁移，在无外电场影响时，此过程没有方向性，即离子和空位的迁移在各个方向的几率相等。填隙离子和空位带有电荷，它们的迁移会引起微观电流。在无外电场作用时，晶体内这种微观电流互相抵消。

当晶体上施加电压时，晶体内离子的运动受到电场的影晌有所改变。除上述不规则的热运动外，附加产生了在电场方向的有规则运动。离子或空位这种有方向性的运动，会在晶体内造成宏观电流。

离子或空位沿电场方向的迁移，用平均速度 \bar{v} 表示，该平均速度与电场强度成正比，即

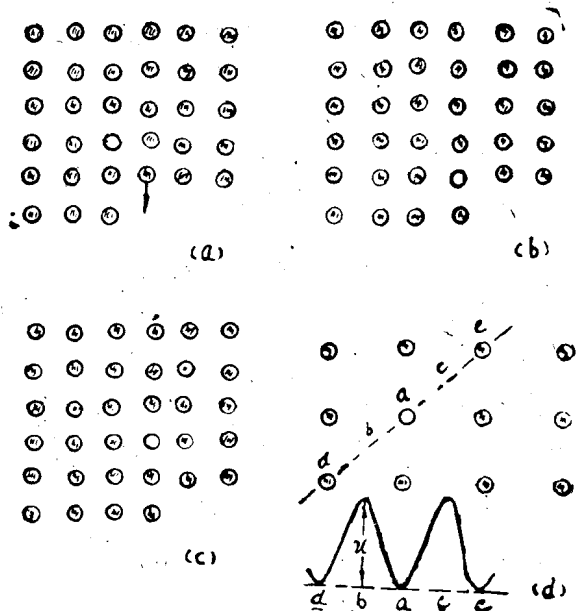


图 I-1-9 肖特基空位的形成(a)，迁移(b)、(c)及其运动的势垒(d)

$$\bar{v} = \chi E \quad (I-1-8)$$

式中比例系数 χ 称离子或空位的迁移率。它表示在单位电场强度作用下，离子或空位沿电场方向的平均迁移速度。迁移率的单位为[厘米²/秒·伏]。

迁移率的大小取决于晶体结构，与温度有关。理论计算和实验测定表明，室温时离子的迁移率为 $10^{-8} \sim 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s} \cdot \text{V}$ 范围。

由式 (I-1-3)，电导率为

$$\gamma = \frac{J}{E}$$

电流密度 J 为单位面积上每秒通过的电量，可表示为，

$$J = nq\bar{v}$$

并考虑式 (I-1-8)，得到

$$\gamma = nq\chi \quad (I-1-9)$$

考虑 n 、 χ 与晶体结构的关系，电导率可进一步表示为

$$\gamma = A \exp\left(-\frac{W+u}{KT}\right) \quad (\text{I-1-10})$$

式中 A 为与结构有关的常数。可见，电导率不仅与离子离解的活化能 W 有关，还取决于迁移的势垒 u ，也就是迁移活化能。在具有肖特基缺陷的离子晶体内，正负离子的空位迁移活化能十分接近，它们对电导的贡献大致相同。晶体内出现弗仑克尔缺陷时，填隙离子迁移的活化能比空位迁移的活化能大得多，填隙离子虽具有空位同样的浓度，但它对电导的作用远比空位为小。因此离子晶体的电导主要是空位电导。

一般情况下不容易把离子离解和迁移的过程明显地区分开来，此时用总的活化能 u_0 。

$$u_0 = W + u$$

并令

$$B = \frac{u_0}{K}$$

式 (I-1-10) 可简化为

$$\gamma = A \exp\left(-\frac{B}{T}\right) \quad (\text{I-1-11})$$

并可写成对数式

$$\lg \gamma = \lg A - 0.43 \frac{B}{T} \quad (\text{I-1-12})$$

此式在 $\lg \gamma$ 及 $\frac{1}{T}$ 的坐标上为一直线 (图 I-1-10)。

图中直线的斜率 $\text{tg} \varphi$ 取决于常数 B 及 u_0 ：

$$\text{tg} \varphi = 0.43B = 0.43 \frac{u_0}{K} \quad (\text{I-1-13})$$

因此，测出了直线的斜率即可计算活化能 u_0 值。

离子晶体的电导可以由晶体的基本离子引起称为本征电导，也可能由外来杂质离子引起称杂质电导。晶体的本征电导可以由填隙离子引起，也可以由空位引起，或者两者同时存在。杂质电导一般只是由间隙内的外来杂质离子引起，不会出现空位电导，非离子型晶体只有杂质电导也没有空位电导。晶体内有多种导电离子 (或空位) 时，电导率则为

$$\gamma = \sum n_j q_j \chi_j$$

在不同温度范围，导电离子 (或空位) 的种类可能不同，此时， $\lg \gamma - \frac{1}{T}$ 曲线应有明显的折点 (图 I-1-11)。比如，一种可能的原因是低温时为杂质离子及联系弱的离子参加电导，高温时基本离子同时参加电导，即出现本征电导。这种情况可以用两项指数式表示：

$$\gamma = A_1 \exp\left(-\frac{B_1}{T}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{B_2}{T}\right)$$

在一般情况下，电导与温度的关系可以用多项指数式表示：

$$\gamma = \sum A_j \exp\left(-\frac{B_j}{T}\right)$$

此即表示具有多种载流子存在的情况。

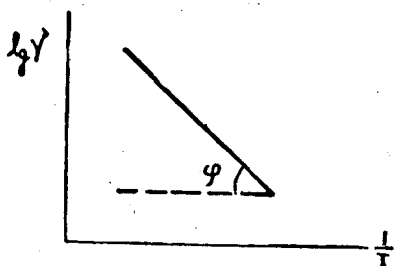


图 I-1-10 电导率与温度的关系

但是, $\lg \gamma - \frac{1}{T}$ 曲线出现折点的情况并不一定是两种离子的电导, 对具体情况要作具体分析。例如, 刚玉瓷的电导如图 I-1-12 所示。当温度超过 1100°C 时呈现的是电子电导。

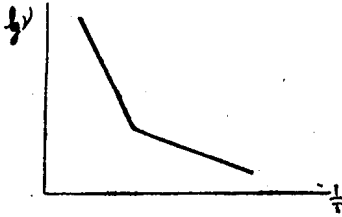


图 I-1-11 两种载流子的电导

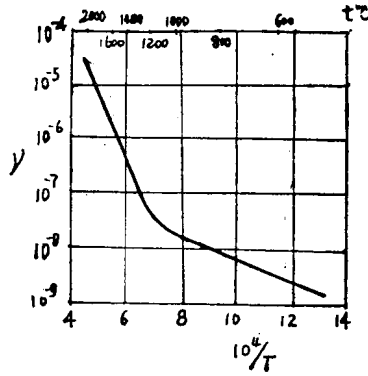


图 I-1-12 刚玉瓷的电导

电子陶瓷中出现电子电导的原因将在下面讨论。

6. 电子电导

具有电子电导的陶瓷, 除高温时的刚玉外, 还有以 TiO_2 、 BaTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{TiZr})\text{O}_3$ 等为基的陶瓷。陶瓷中的电子电导可以用能带理论来描述。

根据能带理论, 导体、半导体、绝缘体的能带分布如图 I-1-13 所示。在导体中满带和

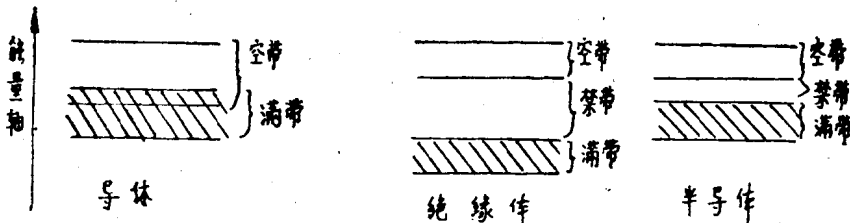


图 I-1-13 导体、半导体、绝缘体的能带分布

空带两相毗连, 或互相重叠起来, 即两者之间没有禁区, 电子进入空带不需要能量。在绝缘体中, 满带和空带隔着一个宽的禁带, 电子由满带到空带需要外界供给能量使电子激发, 即实现电子由满带到空带的跃迁。半导体和绝缘体有相类似的能带结构, 只是半导体的禁带宽度窄、电子跃迁比较容易。一般, 绝缘体的禁带宽度约为 6—12 电子伏, 半导体的禁带宽度小于 2 电子伏。下面列出某些化合物的禁带宽度供参考:

化合物	Mn_3O_4	SiC	Cu_2O	NiO	Fe_2O_3	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	BaTiO_3
禁带宽度 e.v.	1.25	1.5	1.55	1.7~1.9	~2.2	2.5	2.5~3.2

化合物	TiO ₂ (金红石)	ZnO	α-Al ₂ O ₃ (刚玉)	MgO	BaO	SrO	CaO	Li ₂ O
禁带宽度 e.v.	3.05	3.2	7.3~7.8	大于7.8	8.4	9.2	10.8	12.8

从表中查到 γ-Al₂O₃ 的禁带宽度为 2.5 电子伏，已比较接近半导体的宽度，刚玉的禁带宽度为 7.5 电子伏，是很好的绝缘体。

如果满带中的某个电子，由于外界因素的作用（如热、光、辐射等）而跃迁到空带去，这样不但在空带中出现了导电电子，且使满带中出现了这个电子留下的“空位子”。在电场的作用下，别的电子可以运动到这个空位子上，而本身又留下新的空位子，也就是说，这个空位子可以沿电场方向运动，因而形成电流。电子的这种在满带中的空位子称空穴。空穴好像一个带正电的电荷。其运动速度与电子的运动速度相等，而方向相反，这就是空穴导电的现象。从本质上讲，空穴电导也是电子电导的一种形式。

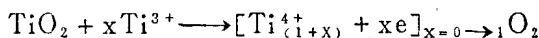
电子电导的大小主要取决于导带（空带）中电子的浓度。该电子浓度与温度的关系类似于填隙离子的情况，也是随温度的上升成指数式的增加。因此，电导率也与温度成指数关系。α-Al₂O₃（刚玉）的电导率与温度的关系，在 $\lg \gamma - \frac{1}{T}$ 曲线上当温度超过 1100℃ 的折点以后仍是直线，就是很好的证明（参阅图 I-1-12）。

现在我们利用已熟悉的指数式来估算一下导带中的电子浓度。设 ΔE 为禁带宽度，N 为 1mol 晶体的满带中电子总数，那么，由于热运动的影响，能量等于或大于 ΔE 的电子数为

$$n = N \exp\left(-\frac{\Delta E}{2KT}\right) \quad (I-1-14)$$

若考虑 0℃ 时的情况，T = 273°K，K = 0.86 × 10⁻⁴ e.v./°K，KT = 0.0235 e.v.，已知 γ-Al₂O₃ 的 ΔE = 2.5 e.v.，N ≈ 10²³，则 n ≈ 10²³ · e⁻⁵³ ≈ 1，可见室温时 γ-Al₂O₃ 中已可能有电子跃迁。读者可以试算刚玉在室温和 1100℃ 时电子跃迁的几率。

实际情况往往是复杂的。比如，晶格缺陷，杂质的引入，对电子的能态都有影响。晶格缺陷的影响我们放在后面讨论，这里先看杂质的情况。杂质的引入，使原来的化学组成破坏，有时导致主成份的电价变化。比如，在 TiO₂ 中由于 Nb₂O₅ 等高价氧化物的引入导致出现 Ti³⁺ 离子，并进行下述过程：



此过程提供电子。该电子具有比满带高的能量，它不能处于满带中而处于禁带。这样在禁带中出现了一个有电子存在的局部能级即杂质能级（图 I-1-14）。由于该能级是能够提供电子的能级故称为施主能级。施主能级上的电子跃迁到空带花费 ΔE_n 的能量，而 ΔE_n < ΔE，一般 ΔE_n 为 0.01~0.1 电子伏。这就是说，在实际上已变成了半导体。

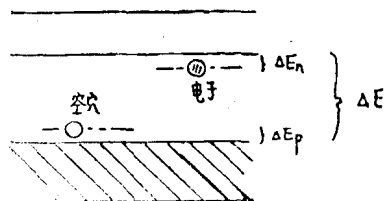


图 I-1-14 杂质能级

对于 NiO 却有另一种情况。当在 NiO 中有氧

1108506