

高等学校教材

无机介电材料

李标荣 莫以豪 王筱珍 编

上海科学技术出版社

内 容 简 介

本书主要介绍装置瓷、介电瓷、半导体瓷及玻璃介质等。重点是各类电容器用的陶瓷,如电容的温度系数系列化瓷、铁电瓷、低温烧结独石瓷等。作者力图通过材料的宏观物理性能与其微观结构的关系,阐明有关作用机理,使读者对无机介电材料有个系统的全面了解。

本书系统性强,材料新颖,是电子材料与元件专业的基础教材,亦是从事元器件生产技术人员进修读物。

高等学校教材

无 机 介 电 材 料

李标荣 莫以豪 王筱珍 编

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷四厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 15.75 字数 373,000

1986年5月第1版 1986年5月第1次印刷

印数: 1—2,600

统一书号: 15119·2478

定价: 2.60元

出 版 说 明

根据国务院关于高等学校教材工作分工的规定,我部承担了全国高等学校工科电子类专业课教材的编审、出版的组织工作。从一九七七年底到一九八二年初,由于各有关院校,特别是参与编审工作的广大教师的努力和有关出版社的紧密配合,共编审出版了教材159种。

为了使工科电子类专业教材能更好地适应社会主义现代化建设培养人才的需要,反映国内外电子科学技术水平,达到“打好基础、精选内容、逐步更新、利于教学”的要求,在总结第一轮教材编审出版工作经验的基础上,电子工业部于一九八二年先后成立了高等学校《无线电技术与信息系统》、《电磁场与微波技术》、《电子材料与固体器件》、《电子物理与器件》、《电子机械》、《计算机与自动控制》,中等专业学校《电子类专业》、《电子机械类专业》共八个教材编审委员会,作为教材工作方面的一个经常性的业务指导机构,并制定了一九八二年到一九八五年教材编审出版规划,列入规划的教材、教学参考书、实验指导书等共217种选题。在努力提高教材质量,适当增加教材品种的思想指导下,这一批教材的编审工作由编审委员会直接组织进行。

这一批教材的书稿,主要是从通过教学实践、师生反映较好讲义中评选择优和从第一轮较好的教材中修编产生出来的。广大编者、各编审委员会和有关出版社都为保证和提高教材质量作出了努力。

这一批教材,分别由电子工业出版社、国防工业出版社、上海科学技术出版社、西北电讯工程学院出版社、湖南科学技术出版社、江苏科学技术出版社、黑龙江科学技术出版社和天津科学技术出版社承担出版工作。

限于水平和经验,这一批教材的编审出版工作肯定还会有许多缺点和不足之处,希望使用教材的单位、广大教师和同学积极提出批评、建议,共同为提高工科电子类专业教材的质量而努力。

电子工业部教材办公室

前 言

本教材系由《电子材料与固体器件》教材编审委员会电子材料与元件编审小组评选审定,并推荐出版。

该教材由华中工学院李标荣担任主编,华中工学院张绪礼担任主审。编审者均依据电子材料与元件编审小组审定的编写大纲进行编写和审阅。

本课程的参考教学时数为60~70学时,其主要内容为装置瓷、介电瓷、半导体陶瓷及玻璃介质等。装置瓷只作一般叙述,介绍集成电路基片,高频介质等,高温结构瓷略有涉及。各类电容器用陶瓷是本书的重点,包括电容的温度系数系列化瓷、铁电瓷、低温烧结独石瓷等,其中又以铁电瓷为核心,着重叙述其相变过程与介电特性的关系以及其改性机理。压电瓷与电光瓷作扼要介绍,对于玻璃介质及近年发展起来的半导体陶瓷也有必要的叙述。作者力图说明材料的宏观物理性能与其微观结构的关系,目的在于阐明有关作用机理,而对于各类具体材料,只作为典型例子介绍,未作全面系统罗列。至于陶瓷相图、显微结构及有关材料的制作过程,在《电子陶瓷工艺原理》教材中已有详述,本书未作重复。

由于各兄弟院校同类专业在课程设置上有所差异,如有些院校对铁电材料及其器件、半导体陶瓷及其敏感元件等已单独设课,在使用本教材时,可按具体情况调整其内容及学时数。

本教材由李标荣编写第一、四、五、八章;王筱珍编写第二、三、六章;莫以豪编写第七章。参加审阅工作的还有周国良同志,为本书提出宝贵意见,这里表示诚挚的感谢。本教材主编曾在赴美访问之际,约请友人美国贝尔电话实验室物理冶金与陶瓷研究发展部技术参谋处甄文辉博士(Dr. Man F. Yan)审阅了初稿。甄博士为本书提出宝贵意见,并提供不少资料,在此致予谢忱。由于编者水平有限,书中难免还有一些缺点和错误,殷切希望广大读者批评指正。

编 者

目 录

出版说明

前言

第1章 电子陶瓷结构基础1

§ 1-1 离子晶体的基本键型与结构特性1

§ 1-2 鲍林规则9

§ 1-3 电子陶瓷的典型结构10

§ 1-4 电子陶瓷的固溶、多晶与多相结构17

第2章 低介装置瓷24

§ 2-1 概述24

§ 2-2 滑石瓷25

§ 2-3 氧化铝瓷37

§ 2-4 其他类型的装置瓷46

第3章 高介电容器瓷55

§ 3-1 概述55

§ 3-2 电容器瓷的介电特性和热稳定性56

§ 3-3 高频电容器瓷的损耗角58

§ 3-4 高介电容器瓷的主要瓷料59

§ 3-5 微波介质材料74

第4章 强介铁电瓷79

§ 4-1 陶瓷的铁电性与铁电陶瓷79

§ 4-2 强介铁电瓷的改性机理87

§ 4-3 常用铁电瓷料及其确定原则112

§ 4-4 强非线性铁电瓷121

第5章 压电陶瓷与电光陶瓷129

§ 5-1 压电陶瓷129

§ 5-2 透明电光陶瓷145

第6章 低烧独石瓷153

§ 6-1 独石电容器瓷的特点153

§ 6-2 低烧独石瓷的主要系列154

§ 6-3 电极材料169

§ 6-4 低烧独石电容器的可靠性169

第7章 半导瓷171

§ 7-1 电子瓷的半导化过程171

§ 7-2 半导瓷的性能与导电机理173

§ 7-3 钛酸钡系半导瓷178

§ 7-4 ZnO 半导瓷182

§ 7-5 NTC 热敏半导瓷189

§ 7-6 光敏半导瓷196

§ 7-7 气敏半导瓷199

§ 7-8 湿敏半导瓷204

第8章 玻璃电介质212

§ 8-1 玻璃的形成与结构212

§ 8-2 玻璃的介电性能219

§ 8-3 玻璃介质举例226

§ 8-4 微晶玻璃230

§ 8-5 玻璃的强度及其强化235

§ 8-6 半导玻璃237

附录242

附录1. 电子陶瓷材料按 NEO 027·140 的
分类和性能242

附录2. 电容器瓷和装置瓷的性能及用途243

第 1 章

电子陶瓷结构基础

本章主要叙述常见于电子陶瓷中的典型晶格结构、固溶现象和显微结构,重点是氧化物陶瓷。

§ 1-1 离子晶体的基本键型与结构特性

1. 密堆积与配位数 如果把原子或离子看作具有一定刚度的等径球,其占用空间最小、最紧密(因而最稳定)的堆积方式有两种,即六方密堆和面心立方密堆。六方密堆如图 1-1 所示。在平面上任一球均与相邻六球紧密相切为第一层;然后将其有同样密排的第二层球置于第一层球上,使其球心正好落在第一层中三球相切的三角形间隙之上(另一半三角间隙是空着的),即第二层每一球均与第一层中三个球紧密相切;最后放上第三层密排的球,使其球心正好对准第一层,这样便构成如图 1-1(a)所示的 $\cdots ABAB\cdots$ 型排列,这样每个球都与相邻空间的 12 个球紧密相切。

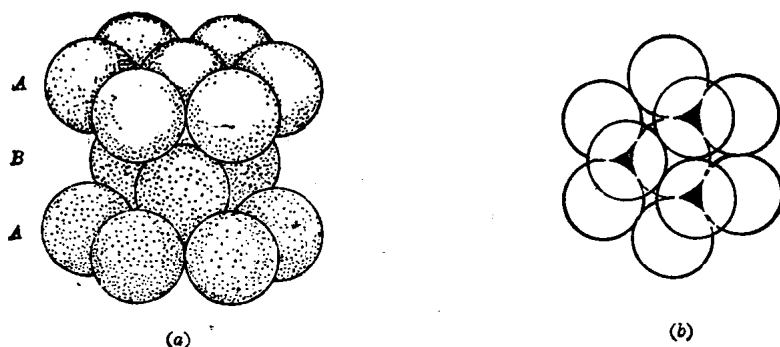


图 1-1 等径球的六方密堆图

(a) 立体表示法; (b) 平面投影法

立方密堆和六方密堆不同之处,在于将六方密堆的第三层垂直提高为第四层,然后插入球心对准第一层中另三个三角形间隙的第三层,即图 1-2 中之 C 层,而构成 $\cdots ABCABC\cdots$ 排列,图中各层垂直轴为三次旋转对称轴,是 $[111]$ 方向。图 1-3 为其另一种表示方法,明显地可以看出,其立方结构和六方密堆一样,立方密堆中任一球也与相邻空间的 12 个球紧密相切,和某一圆球相切的相邻空间圆球数,称为配位数。

密堆度定义在堆积空间中被球体占用体积的百分数,以表示其密堆程度。利用简单几何关系可以得知,配位数为 12 的等径球六方密堆与立方密堆,均具有最高的密堆度,其空间占用率为 74.05%。

此外,等径球如采取体心立方堆积或简立方堆积,则其配位数分别为 8 和 6,空间占用率为 68.02% 和 52.36%。可见,在等径球密堆积的情况下,配位数愈大则排列愈紧密,而等径球的最大配位数即为 12。

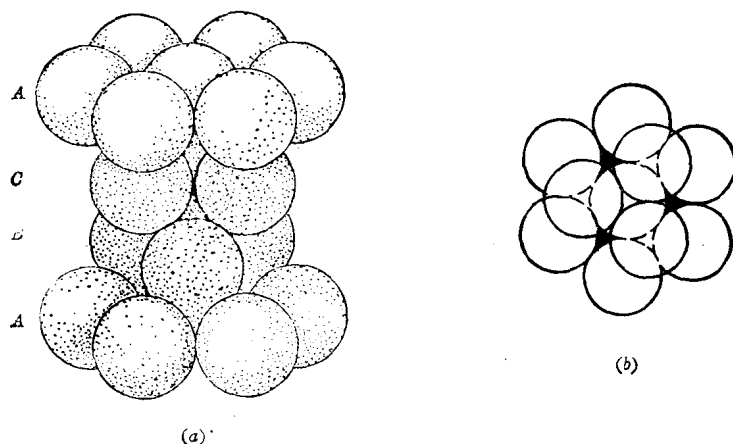


图 1-2 等径球立方密堆图
(a) 立体表示法; (b) 平面投影法



图 1-3 立方密堆的另一表示法

在电子陶瓷的晶体结构中,参与密堆的是各种正、负离子。由于外层电子的得或失,而使负、正离子的半径差别较大。通常负离子半径要比正离子的大得多。如果还是把它看作刚性球的话,那就必须研究不等径球的密堆问题。常见的情况是负离子以某种形式堆积,正离子填充于其堆积间隙之中,显然,负离子与负离子之间的配位数愈大,则其堆积密度愈大,其堆积间隙愈小,容纳正离子的半径愈小,且正离子近邻的配位负离子数也愈少。反之即相反。例如,负离子以 12 配位之六方或立方密堆,则将构成四面体或八面体配位间隙,正离子的配位负离子数为 4 或 6,相切的正离子半径 r^+ 为负离子半径 r^- 的 0.225 倍或 0.414 倍。如果负离子以 8、6 配位的简立方或体心立方递减,则将构成八面体或六面(立方)体配位间隙,相应的配位负离子数 6 和 8, r^+/r^- 为 0.414 和 0.732。如正离子的半径再加大至接近于 $r^+/r^-=1$ 时,则正离子将和负离子一起形成六方或立方密堆,配位负离子数为 12,配位多面体为 14 面体(立方密堆)或二十面体(六方密堆)。如 $r^+/r^- < 0.225$ 时,正离子只能填充于负离子构成的平面三角形间隙,配位负离子数为 3,负离子自身的平面配位数则为 6。上述情况均列于表 1-1,相应的配位多面体间隙,则示于图 1-4。

此处从不等径刚性球的简单几何排列出发,得到了表 1-1 所列的配位关系,对于实际晶体中离子,一般是符合的,因为只有按照这种排列,才能获得能量最低,最稳定的结构。但也有例外,主要原因是在晶体中离子通常都不具球形对称,也谈不上刚性。在离子晶体中,正、负离子的电子云分布,将受到键的类型、极化、晶格构型等多种因素的影响。

2. 化学键型与离子半径

(1) 离子晶体中键的特性 同类或异类原子之间的结合情况可以归结为化学键的特

表 1-1 不等径球的配位关系

负离子自身的配位数	负离子自身的堆积状态	负离子堆积构成的配位间隙	正离子的配位负离子数	正负离子最小半径比 r^+/r^-
6(平面)	平面三角形	金属平面三角形	3	0.155
12	六方或立方密堆	四面体(2/3) 加八面体(1/3)	4 6	0.225 0.414
8	体心密堆	金属八面体	6	0.414
6	简立方密堆	金属六面(立方)体	3	0.732
		二十面体(六方) 或十四面体(立方)	12	0.904

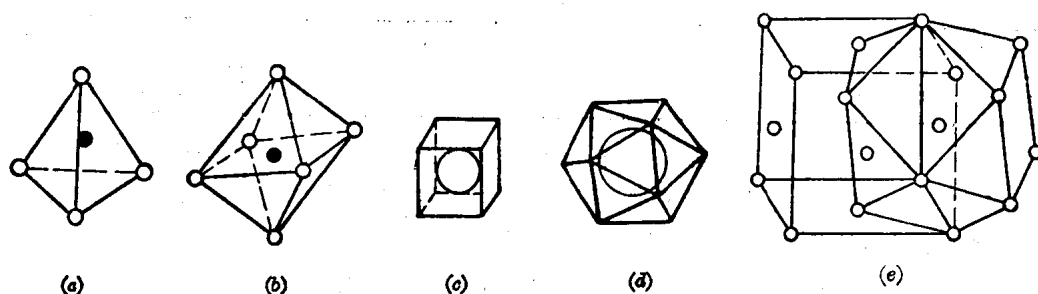


图 1-4 各种配位多面体(中心为正离子,顶角为负离子)

(a) 四面体; (b) 八面体; (c) 六面(立方)体; (d) 二十面体(六方); (e) 十四面体(面心立方)

性。化学键的性质主要取决于其原子间电子云的分布,而电子云的分布则可以通过有关元素的电负性来反映。所以,有关元素结合成晶体时,其电负性与其键的特性密切相关。从中性原子中取出一个最外层电子,使之成为一价正离子时所作的功,称为第一电离能;而使中性原子获得一个电子成为一价负离子时所放出的能量则称为化学亲和能。两者都表征原子对电子的束缚能力,而电离能与亲和能之和则称为该元素的电负性。人们常常通过电负性之数值来比较不同原子束缚电子的能力,即得失电子的难易程度。表 1-2 列出一些原子的相对电负性,它是以锂的电负性定为 1 而得出的,由表可见在电负性约为 2 处系金属与非金属的分界线。非金属一般都有等于或大于 2 的电负性,故较易获得电子或负离子。

表 1-2 一些原子的电负性

Li 1.0	Be 1.5	B 2.0											C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0				
Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5											Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0				
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8				
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5				
Cs 0.7	Ba 0.9	La-Lu 1.1-1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2				
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.7	Np-No 1.3														

由此可见,电负性与化合物的键型有很大的关系。当电负性相差甚大的元素相化合时,极易产生电子的转移而形成正、负离子,故出现离子型化合物。当电负性相差较小时,则不发生电子的转移,靠电子波函数重叠产生的力而形成共价键结合。然而,当两类原子的电负性相差不大时,其实际化学键的情况要复杂得多。其价电子之密度并不是象典型共价键那样大小相等地分布于两不同原子周围;也不象典型离子键那样,在负离子周围价电子的浓度大大地超过正离子周围,往往是受到正离子电场的所谓极化作用,将似乎应在负离子周围对称分布的价电子密度,更多地集中到正负两离子之间来,形成所谓中间型键。鲍林企图用电负性的差值来估量化学键中离子键成分,见表 1-3,表中数字对于理解中间型键的性质很有参考价值。不过值得一提的是,“离子键成分”这个概念在量子力学中还找不到确切的含义,故只能作为考虑键型的参考概念。

表 1-3 电负性差与化学能中离子键成分

相对电负性的差值	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0	3.2
化学键中离子键成分(%)	1	4	9	15	22	30	39	47	55	63	70	76	82	86	89	92

(2) 原子半径与离子半径 如前所述,在讨论物质结构时,为了方便和形象化起见,人们习惯地使用一种刚性球式的原子或离子半径。然而,根据量子力学,电子云是按特定几率分布在核周围的,即使是惰性气体或是具有与惰性气体相同外层结构的正、负离子,决定其外形的最外层电子云,虽然具有球形对称的特性,但其波函数仍是按一定的几率分布于整个空间。并不存在从某一相当大的值突然减低到零的分界面,这似乎无法采用原子或离子半径这个概念。然而,各种原子或离子波函数的分布规律,均在某一特定半径处具有极大值,且在极大值以外的空间随半径方向快速衰减。所以,即使按照量子力的概念,也可以认为原子或离子中的电子,还是被束缚在一定范围的。这样一来就与具有一定半径这一概念相接近了。再加上当原子或离子接近到某一界限时,由于电子云之间有很大的相互排斥作用(其宏观表现为固态、液态物质的几乎不可压缩的特性),故可想象为这些小球是具有一定刚性的了。

然而,电子衍射与 X 射线衍射的数据指出,同一元素在不同结构的物质中,其半径会由于键的类型和配位环境不同而异。例如,金属键的半径比共价单键的大;共价键的半径将随单键、双键、三键而递减;原子或离子半径将随配位数增加而增加;离子半径将随价数增加而下降等。表 1-4 是配位数为 12 的元素半径,包括共价单键半径及金属半径。

至于离子半径的确定则比较复杂一些,因为有关实验数据只能给出异类离子之间的质心距离,但各占多长,尚不得而知。不过在一系列的这类数据中,如果得知其中一个离子的半径,即可类推而得其它数据。哥希米德等人假定在正离子很小的氧化物晶体中,氧离子为相切密堆,正离子只存在于间隙之中,因而求出氧离子半径为 132 pm。进而推算出八十多种其它离子的半径,即通常所谓“哥希米德半径”。鲍林认为在离子晶格点阵中,正、负离子半径的比例与离子的有效核电荷成反比,并利用量子力学理论,计算出一系列离子的半径,通常称之为“鲍林半径”。一般说来哥希米德半径与鲍林半径是很接近的,列于表 1-5 之中。

后来许多学者根据大量实验数据和理论分析,对上述两种离子半径作了修正。例如表 1-6 即为经善南和泼莱威脱修正后给出的离子半径。对一些离子还给出了不同价数和不同配位数时的半径。由于实验数据能准确给出的只是晶胞参数(即质点间的平衡中心距离),

表 1-5 哥希米德及鲍林的离子半径值(配位数 6)

离 子	离子半径(pm)		离 子	离子半径(pm)	
	哥希米德	鲍 林		哥希米德	鲍 林
Li ⁺	78	60	Br ⁻	196	195
Na ⁺	98	95	I ⁻	220	216
K ⁺	133	133	Cu ⁺	—	96
Rb ⁺	149	148	Ag ⁺	113	126
Cs ⁺	165	169	Au ⁺	—	137
Be ²⁺	34	31	Zn ²⁺	83	74
Mg ²⁺	78	65	Cd ²⁺	103	97
Ca ²⁺	106	99	Hg ²⁺	112	110
Sr ²⁺	127	113	Sc ³⁺	83	81
Ba ²⁺	143	135	Y ³⁺	106	93
B ³⁺	—	20	La ³⁺	122	115
Al ³⁺	57	50	Ce ³⁺	118	—
Ga ³⁺	62	62	Ce ⁴⁺	102	101
C ⁴⁺	20	15	Ti ⁴⁺	64	68
Si ⁴⁺	39	41	Zr ⁴⁺	87	80
Ge ⁴⁺	44	53	Hf ⁴⁺	84	—
Sn ⁴⁺	74	71	Th ⁴⁺	110	102
Pb ⁴⁺	84	84	V ⁵⁺	40	59
Pb ²⁺	132	121	Nb ⁵⁺	69	70
N ⁵⁺	15	11	Ta ⁵⁺	68	—
P ⁵⁺	35	34	Cr ³⁺	64	—
As ⁵⁺	—	47	Cr ⁶⁺	35	52
Sb ⁵⁺	—	62	Mo ⁶⁺	—	62
Bi ⁵⁺	—	74	W ⁶⁺	—	62
O ²⁻	132	140	U ⁴⁺	105	97
S ²⁻	174	184	Mn ²⁺	91	80
S ⁶⁺	34	29	Mn ⁴⁺	52	50
Se ²⁻	191	198	Mn ⁷⁺	—	46
Se ⁵⁺	35	42	Fe ²⁺	82	80
Te ²⁻	211	221	Fe ³⁺	67	—
F ⁻	133	136	Co ²⁺	82	72
Cl ⁻	181	181	Ni ²⁺	78	69

而不是有关原子或离子的半径,后者是通过实验数据推算修正出来的相对值。再加上具体键的特性不同,极化效应或所谓共价成分、配位环境等因素的影响,所以对上述两表中不同作者对同一离子给出不同的半径值,就不会奇怪了。例如,六配位的 Pb²⁺ 分别为 132、121 和 118; Ti⁴⁺ 分别为 64、68 和 61 等等。一般说来在同一化合物体系中最好引用同一作者的半径,这样做比较不易出现矛盾。通常认为表 1-6 给出的数值比较合理,但这也不是绝对的。如果手头有可靠的数据时,可以使用与表不同的半径,这是由于从量子力学的观点看,原子或离子本来就没有什么准确的半径,所谓离子半径只不过是一种“权宜之值”。故上述三表所列之值,只具有相对准确的意义。但就实际情况而言,离子半径这个概念对结晶化学、晶体电性能的分析、新材料的研究与开发等方面都有非常重要的现实意义。

表 1-6 善南和泼莱威脱的离子半径值

离子	配位数	半径(pm)	离子	配位数	半径(pm)	离子	配位数	半径(pm)
Ag ⁺	2	67	Co ²⁺	4	57a	Hg ²⁺	2	69
	4SQ	102		6	65b		4	96
	5	112		6	74a		6	102
	6	115	Co ³⁺	6	53b		8	114
	7	124		6	61a	Ho ³⁺	6	90
	8	130	Cr ²⁺	6	73b		8	102
Ag ³⁺	4SQ	65	Cr ²⁺	6	82a	I ⁵⁺	6	95
Al ³⁺	4	39	Cr ³⁺	6	62	In ³⁺	6	80
	5	48	Cr ⁴⁺	4	44		8	92
	6	53		6	55	Ir ³⁺	6	73
Am ³⁺	6	100	Cr ⁵⁺	4	35	Ir ⁴⁺	6	63
Am ⁴⁺	8	95		8	57	K ¹⁺	6	138
As ⁵⁺	4	34	Cr ⁶⁺	4	30		7	146
	6	50	Cs ¹⁺	6	170	K ⁺	8	151
Au ³⁺	4SQ	70		9	178		9	155
B ³⁺	3	2		10	181		10	159
	4	12		12	188		12	160
Ba ²⁺	6	136	Cu ¹⁺	2	46	La ³⁺	6	105
	7	139	Cu ²⁺	4SQ	62		7	110
	8	142		5	65		8	113
	9	147		6	73		9	120
Ba ²⁺	10	152	Dy ³⁺	6	91		10	123
	12	160		8	103		12	132
Be ²⁺	3	17	Er ³⁺	6	89	Li ¹⁺	4	59
	4	27		8	100		6	74
Bi ³⁺	5	99	Eu ²⁺	6	117	Lu ³⁺	6	85
	6	102		8	125		8	97
	8	111	Eu ³⁺	6	95	Mg ²⁺	4	53
Bk ³⁺	6	96		7	103		6	72
Bk ⁴⁺	8	93		8	107		8	90
Br ⁷⁺	4	26	F ⁻	2	129	Mn ²⁺	6	67b
C ⁴⁺	3	8		3	130			82a
Ca ²⁺	6	100		4	131		8	93
	7	107		6	133	Mn ³⁺	5	58
	8	112	Fe ²⁺	4	63a		6	58b
	9	118		6	61b			65a
	10	128		6	78a	Mn ⁴⁺	6	54
	12	135	Fe ³⁺	4	49a	Mn ⁶⁺	4	27
Cd ²⁺	4	80		6	55b	Mn ⁷⁺	4	25
	5	87		6	63a	Mo ³⁺	6	67
	6	95	Ga ³⁺	4	47	Mo ⁴⁺	6	65
	8	107		5	55	Mo ⁵⁺	6	63
	12	131		6	62	Mo ⁶⁺	4	42
Ce ³⁺	6	101	Gd ³⁺	6	94		5	50
	8	114		7	104	Mo ⁶⁺	6	60
	12	129		8	106		7	71
Co ⁴⁺	6	80	Ge ⁴⁺	4	40	N ⁵⁺	3	-12
	8	97		6	54	Na ¹⁺	4	99
Cr ³⁺	6	95	H ¹⁺	1	38		5	1
Cl ⁵⁺	3	12		2	18		6	102
Cl ⁷⁺	4	20	Hf ⁴⁺	6	71		7	113
Cm ³⁺	6	98		8	83		8	116
Cm ⁴⁺	8	95	Hg ¹⁺	3	97		9	132

(续表)

离子	配位数	半径(pm)	离子	配位数	半径(pm)	离子	配位数	半径(pm)
Nb ²⁺	6	71	Pu ³⁺	6	102	Th ³⁺	6	1
Nb ³⁺	6	70	Pu ⁴⁺	6	80		8	106
Nb ⁴⁺	6	69		8	96		9	109
Nb ⁵⁺	4	32	Rb ⁺	6	149	Ti ²⁺	6	86
	6	64		7	156	Ti ³⁺	6	67
	7	66		8	160	Ti ⁴⁺	5	53
Nd ³⁺	6	98		12	173		6	61
	8	112	Re ⁴⁺	6	68	Tl ⁺	6	150
	9	109	Re ⁵⁺	6	52		8	160
Ni ²⁺	6	70	Re ⁶⁺	6	52		12	176
Ni ³⁺	6	66b	Re ⁷⁺	4	40	Tl ³⁺	6	88
		60a		6	57		8	1
Ni ⁴⁺	6	110	Rh ³⁺	6	67	Tm ³⁺	6	87
Ni ⁵⁺	6	104	Rh ⁴⁺	6	62		8	99
Ni ⁶⁺	8	98	Ru ³⁺	6	70	U ³⁺	6	106
O ²⁻	2	135	Ru ⁴⁺	6	62	U ⁴⁺	7	98
	3	136	S ⁶⁺	4	12		8	1
	4	138	Sb ³⁺	4PY	77		9	105
	6	140		5	80	U ⁵⁺	6	92
	8	142	Sb ⁵⁺	6	61		7	96
Os ⁴⁺	6	63	Sc ³⁺	6	75	U ⁶⁺	2	45
P ³⁺	4	17		8	87		4	48
Pa ⁴⁺	8	101	Se ⁶⁺	4	29		6	75
Pa ⁵⁺	9	95	Si ⁴⁺	4	26		7	88
Pb ²⁺	4PY	94		6	40	V ²⁺	6	79
Pb ²⁺	6	118	Sm ³⁺	6	96	V ³⁺	6	64
	8	131		8	109	V ⁴⁺	6	59
	9	133	Sn ²⁺	8	122	V ⁵⁺	4	36
	11	139	Sn ⁴⁺	6	69		5	46
	12	149	Sr ²⁺	6	116		6	54
Pb ⁴⁺	6	78		7	121	W ⁴⁺	6	65
	8	94		8	125	W ⁶⁺	4	41
Pd ²⁺	2	59		10	132		6	58
Pd ²⁺	4SQ	64		12	144	Y ³⁺	6	89
	6	86	Ta ²⁺	6	67		8	102
Pd ³⁺	6	76	Ta ⁴⁺	6	66		9	110
Pm ³⁺	6	98	Ta ⁵⁺	6	64	Yb ³⁺	6	86
Po ⁴⁺	8	110		8	69		8	98
Pr ³⁺	6	101	Tb ³⁺	6	92	Zn ²⁺	4	60
	8	114		8	104		5	68
Pr ⁴⁺	6	78	Tb ⁴⁺	6	76		6	75
	8	99		8	88	Zr ⁴⁺	6	72
Pt ²⁺	4SQ	60	Tc ⁴⁺	6	64		7	78
Pt ⁴⁺	6	68	Te ⁴⁺	3	52		8	84

a-高自旋; b-低自旋。

PY-多面体构型; SQ-平面构型。

§ 1-2 鲍林规则

化学家鲍林利用离子半径这个概念,根据大量实验数据和晶体结合原理等理论分析,得出一系列关于离子晶体结构的、非常有用的规则,即所谓“鲍林规则”。它虽然主要是针对离子晶体的,但对于其它类型的晶体或无机无定形体,也有参考价值。

鲍林第一规则 即所谓负离子配位多面体规则。它指出:正离子周围必然形成一个负离子多面体,在此多面体中正、负离子的间距,由其半径之和决定;其配位负离子数,由半径比决定。

表 1-1 中半径比与配位的关系,则说明了这一规则,该表最后一栏正、负离子最小半径比,是指当半径比小于这一数值时该结构即将朝配位数更低的结构过渡,否则不稳定。例如,当 r^+/r^- 在 0.732~0.414 之间时,一般可得稳定的八面体结构;但当 r^+/r^- 小于 0.414 时,则将转为四面体结构,否则不够稳定。

在电子陶瓷中最常使用的是氧化物,表 1-7 列出了各种正离子的氧离子配位数,它对电子陶瓷掺杂改性 with 结构分析很有参考价值。

表 1-7 各种正离子的氧离子配位数

氧离子 配位数	正 离 子
3	B ³⁺ , C ³⁺ , N ⁵⁺
4	Be ²⁺ , B ³⁺ , Al ³⁺ , Si ⁴⁺ , P ⁵⁺ , S ⁶⁺ , Cl ⁷⁺ , V ⁵⁺ , Cr ⁶⁺ , Mn ⁷⁺ , Zn ²⁺ , Ga ³⁺ , Ge ⁴⁺ , As ⁵⁺ , Se ⁶⁺
6	Li ⁺ , Mg ²⁺ , Al ³⁺ , Sc ³⁺ , Ti ⁴⁺ , Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ga ³⁺ , Nb ⁵⁺ , Ta ⁵⁺ , Sn ⁴⁺
6~8	Na ⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Y ³⁺ , Zr ⁴⁺ , Cd ²⁺ , Ba ²⁺ , Ce ⁴⁺ , Sm ³⁺ -Ln ³⁺ , Hf ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , U ⁴⁺
8~12	Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Rb ⁺ , Sr ²⁺ , Cs ⁺ , Ba ²⁺ , La ³⁺ , Ce ³⁺ -Sm ³⁺ , Pb ²⁺

鲍林第二规则 又称为电价规则,它是指:在稳定的离子化合物之中,每一负离子的电价等于或近似地等于从邻近各正离子分配给该负离子的静电键强度的总和。设某一正离子的电价为 Z^+ , 其配位负离子数为 N , 则此正离子分配到每一配位负离子的静电键强度为:

$$S = Z^+ / N \quad (1-1)$$

因此,鲍林第二规则可以用下式表示:

$$Z^- = \sum_i S_i = \sum_i (Z^+ / N),$$

式中, Z^- 为配位负离子的电价数。

此规则说明在高价低配位的多面体中,负离子可获得较高的静电键强度,且负离子电价可以由各类离子来满足。例如,在 BaTiO₃ 中,其基本结构可以看作是以顶点相连的三维八面体族,氧离子可从每一八面体中的 Ti⁴⁺ 处获得的静电键强度为

$$S_1 = \frac{4}{6} = \frac{2}{3}$$

每一氧离子从两共角八面体中获得的总静电键强度为

$$Z_1^- = 2 \times \frac{2}{3} = 1 \frac{1}{3}$$

所缺 $\frac{2}{3}$ 价应由和氧离子共同组成密堆的、氧配位数为 12 的 14 面体中之 Ba²⁺ 来支付,每一

Ba^{2+} 分配到每个氧离子中之静电键强度为

$$S_2' = \frac{2}{12} = \frac{1}{6}$$

而每个氧离子附近均有 4 个这样的 Ba^{2+} , 故它从 Ba^{2+} 中获得的总静电键强度为

$$Z_2^- = 4 \times \frac{1}{6} = \frac{2}{3}$$

$$Z^- = Z_1^- + Z_2^- = \frac{4}{3} + \frac{2}{3} = 2 \quad (1-2)$$

这正是氧离子的价数。

鲍林第三规则 即多面体组联规则。它说明: 在离子晶体中配位多面体之间共用棱边的数目愈大, 尤其是共用面的数目愈大, 则结构的稳定性愈低。这个效应特别适用于高价低配位数的多面体之间。

这是由于处于低配位环境中之高价正离子, 虽然其静电键强度可以计量地分配到各配位负离子之中, 但不等于说其正离子电场已为负离子多面体所完全屏蔽。当这类多面体之间共用的棱边数增加, 则正离子间的距离偏小, 即未屏蔽好的正离子电场之间的斥力加剧。当多个这类多面体均以共面的方式结合时, 必将使整个结构的稳定性降低。例如, 在二氧化钛的三种同质异构体金红石, 板钛矿, 锐钛矿之中, 其结构单元都是钛氧八面体, 但其间共用的棱边数不同, 相应为 2、3、4。故其稳定度也依次递减, 以共用二棱边的金红石最为稳定。又如在 BaTiO_3 中, 虽然其钛氧八面体的八个面都和相邻的钡氧十二面体相共用, 但后者是低价高配位, 而各八面体之间却只是顶角相连, 故这种结构还是稳定的。

鲍林第四规则 即高价低配位多面体远离法则。它是指: 若在同一离子晶体中含有不止一种正离子时, 高价低配位数的正离子多面体具有尽可能相互远离的趋势。

例如, 在 BaTiO_3 中, 钛氧八面体之间只以顶角相连、而不共棱或共面。在镁铝尖晶石 MgAl_2O_4 中, 各铝氧四面体之间是不相连接的。

鲍林第五规则 即结构简单化法则。它说明在离子晶体中, 样式不同的结构单元数应尽量趋向最少。换句话说, 同一类型的正离子, 应该尽量具有相同的配位环境。

§ 1-3 电子陶瓷的典型结构

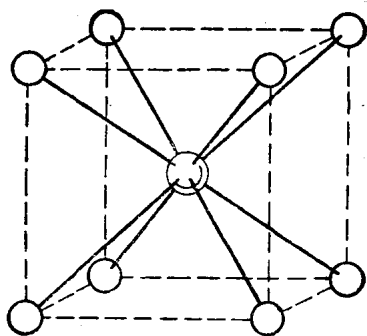
电子陶瓷从成分而论, 它使用着周期表中的大多数元素; 从其结构而论, 虽然有时可能非常复杂, 但通常都离不开几种典型结构; 从化合物的类型而论, 则应用得最广泛的乃是氧化物; 就其键型, 大多基本上仍属于离子键; 论其结构, 基本上可按氧离子密堆、正离子填充密堆间隙来考虑。随正离子半径大小、价数及种类多少的不同, 可构成不同的结构。下面将从结晶学的角度出发, 分 AB 、 AB_2 、 A_2B_3 、 ABO_3 、 AB_2O_4 等典型结构加以叙述。

1. AB 型化合物的典型结构 在陶瓷中常见的 AB 型化合物, 主要是金属氧化物, 如 BeO 、 CaO 、 CdO 、 FeO 、 VO 、 ZnO 等, 也称为 MO 型化合物。在常见的 AB 型化合物中随着半径比 r^+/r^- 的变化, 按矿物学的命名有下列四种结构。即所谓氯化铯型、岩盐型、闪锌矿型和纤锌矿型。表 5-8 示出这类化合物按结构分类、半径比的极限要求、化合物的实测结构、以及在相应配位数之下的半径比等。图 1-5 示出 AB 型晶体的这四种典型结构。其实还没有发现一种氧化物具有氯化铯型结构, 不过为了叙述上的需要也把这种结构一起列

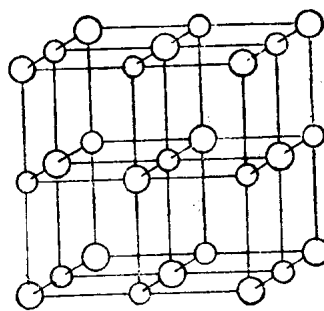
表 1-8 若干 AB 型化合物之晶格结构与半径比

结构名称	氯化铯型	岩盐型	闪锌矿型	纤锌矿型
负离子密堆方式	简立方	立方密堆	立方密堆	六方密堆
M 和 O 的配位数	8:8 MO	6:6 MO	4:4 MO	4:4 MO
正离子所在配位间隙	全部立方体	全部八面体	1/2 四面体	1/2 四面体
半径比范围	0.93~0.732	0.732~0.414	0.414~0.155	0.414~0.225
实际化合物举例及其半径比	氧化物无 (CsCl 0.91) (CsBr 0.84) (CsI 0.75)	(KF 1.00) (NaCl 0.54) (LiI 0.35) (SrTe 0.60) BaO 0.97 SrO 0.88 CdO 0.68 VO 0.56 MgO 0.50 NiO 0.50 CaO 0.41 FeO 0.56/0.44 MnO 0.59/0.48 CoO 0.53/0.49	(ZnS 0.48/0.40) (SiC 0.50) BeO 0.20	(ZnS 0.48/0.40) (β -SiC 0.58) ZnO 0.43 BeO 0.20

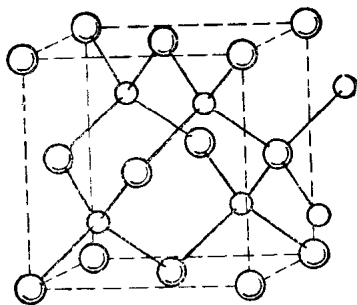
注：氧化物按善南和拔莱威脱半径计算。括号内为非氧化物。半径比有两个数字者，前者为高自旋值；后者为低自旋值。



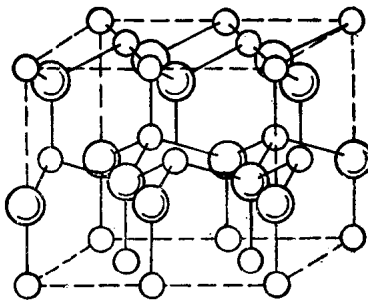
(a)



(b)



(c)



(d)

图 1-5 AB 型晶体之四种典型结构

(a) 氯化铯型；(b) 岩盐型；(c) 闪锌矿型；(d) 纤锌矿型

出。

(1) 氯化铯型晶格 金属离子与负离子配位数为 $M:O=8:8$ 。

正、负离子各自按简立方点阵排列，两者沿空间对角线方向相互移动 $1/2$ 套构而成，互为体心。氧化物未见有此结构；三种碱卤盐其半径比均符合稳定结构要求。

(2) 岩盐型晶格 配位数为 $M:O=6:6$ 。

正、负离子各自按面心立方点阵排列。两者沿棱边方向相互移动 $1/2$ 套构而成，互为八面体之体心。绝大多数二价氧化物均具有此种结构。表 1-8 所列出十种具有这种结构的氧化物，即使是 BaO 和 SrO 其半径比超过了 0.732，它们也还是稳定的。因为鲍林第一定律

给出的只是最小半径比, 小于此值一般则不稳定。正离子略大于配位间隙, 电子云有所重叠、渗透, 一般还是稳定的。至于 LiI 情况, 显然是半径小的 Li^+ 电场强度高, 对半径很大的 I^- 离子极化的结果, 其中已有相当大的共价成分了。

(3) 闪锌矿型晶格 配位数为 $M:O=4:4$ 。

两类原子各自按面心立方密堆排列。两者沿空间对角线方向相互移动 $1/4$ 套构而成, 互为四面体的体心, 各自只占有其 $1/2$ 的体心, 具有这种结构的物质较少, 常见的为 ZnS 、 $\beta\text{-SiC}$ 、 GaAs 、 BeO 等, 四者都具有明显的共价性, 后者由于极化效应、在 BeO 氧四面体中之间隙已大为缩小, 形成稳定结构, 高达 2500°C 而不熔化。

(4) 纤锌矿型晶格 配位数为 $M:O=4:4$ 。

两类原子各自按六方密堆排列, 两者沿空间对角线方向互相移动 $1/4$ 套构而成, 互为四面体的体心, 各自只占有其中 $1/2$ 体心。具有这类结构的常见电子陶瓷为: ZnS 、 AlN 、 BeO 、 ZnO 瓷等, 这类物质都毫无例外地具有较大程度的共价特性, 这也是高价低配位多面体的共通特性。

2. AB_2 型化合物的典型结构 在陶瓷中常见的 AB_2 型化合物即为 4 价金属氧化物, 如 ZrO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 , 还包括 SiO_2 。随着半径比的变化, 即正离子的变小, 将具有下述三种典型结构。萤石型、金红石型和 β -白硅石型。表 1-9 列出这类化合物的晶格结构与离子半径比等关系。该三种典型结构示于图 1-6, 图中大圆表示氟离子, 小圆表示 Ca、Ti 或 Si 离子。

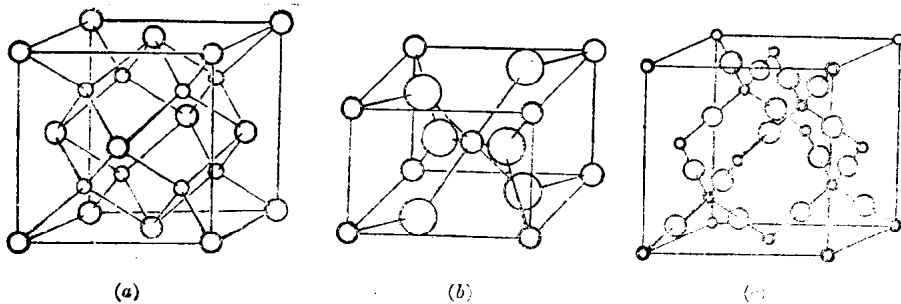


图 1-6 AB_2 型晶体三种典型结构

(a) 萤石型; (b) 金红石型; (c) β -白硅石型

(1) 萤石型晶格结构 配位数为 $M:O=8:4$ 。

金属离子按面心立方密堆排列, 两个负离子也按同样的面心立方点阵排列, 但沿空间对角线方向, 其中一套朝正方向移动 $1/4$, 另一套朝反方向移动 $1/4$ 相互套构而成。其结果则为负离子的面心立方间隙一半为正离子所填充, 或谓负离子处于所有正离子的四面体间隙之中。在这种结构中由于有 $1/2$ 的简立方间隙未填满, 故结构是不够紧密的。表 1-9 中的 ZrO_2 , 正是利用这种特点, 其氧离子易于在晶格中扩散, 可用以制作燃料电池或其它离子电导型的隔板。

(2) 金红石型晶格结构 配位数为 $M:O=6:3$ 。

正离子按体心四方点阵排列, 两个负离子也按体心四方点阵排列, 但沿底面对角线方向分别移动 $\pm\sqrt{2}u$ 套构而成, 其中 $u=0.31$ 。这样一来, 正离子恰好处于氧八面体之中心, 相邻八面体之间也只共用两棱边。显然这种结构是不够紧凑的。正由于这样, 电子陶瓷中