

# 鈦酸鋇及其應用

[日本] 田中哲郎 著



國防工業出版社

# 鈦 酸 鋁 及 其 應 用

[日本] 田中哲郎 著

賀玉生 譯



國防工業出版社

1965

## 内 容 簡 介

本书介绍了钛酸钡的强电理论及其制造方法、重要的物理性质和固溶体，并着重阐述了它在各方面的应用和计算方法，可供研究和生产钛酸钡的专业人员参考，尤其适合于使用钛酸钡材料的各专业方面的技术人员阅读。

チタン酸バリウムとその应用

〔日本〕田中哲郎著

ホーム社 1955

\*

钛酸钡及其应用

贺玉生译

\*

国防工业出版社出版

北京市书刊出版业营业许可证出字第074号

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

\*

787×1092<sup>1</sup>/<sub>32</sub> 印张6<sup>3</sup>/<sub>16</sub> 131千字

1965年2月第一版 1965年2月第一次印刷 印数：0,001—2,800册

统一书号：15034·825 定价：(科七) 0.90元

# 目 录

## 第一篇 基 础

第一章 緒論 .....	5
1.1 鈦酸鋇的發現及其發展 .....	5
第二章 鈦酸鋇的制法 .....	7
2.1 陶瓷體的制法 .....	7
2.2 單晶的制法 .....	11
第三章 鈦酸鋇的性質 .....	15
3.1 晶體結構 .....	15
3.2 單晶的性質 .....	22
3.3 陶瓷的介電性質及其它物理性質 .....	29
3.4 陶瓷的電致伸縮和壓電性質 .....	39
3.5 振動方式 (以耦合振動為主) .....	49
1. 矩形板的振動 .....	55
2. 圓筒的振動 .....	58
3. 圓柱的振動 .....	61
3.6 各種壓電常數的測定法 .....	64
1. 動態測量法 .....	65
2. 靜態測量法 .....	67
第四章 与其它晶体形成的固溶体 .....	69
4.1 固溶体的性质 .....	69
4.2 可用作介电材料的固溶体 .....	71
4.3 可用作压电材料的固溶体 .....	74
<h2>第二篇 应 用</h2>	
第五章 在电介质方面的应用 .....	79
5.1 电容器 .....	79
5.2 静电变压器 .....	86
5.3 介质放大器 .....	90
5.4 变频装置 .....	105

5.5 存儲裝置 .....	107
5.6 其它用途 .....	111
第六章 用作机电換能器和电声換能器的鈦酸鋇陶瓷 .....	112
6.1 換能器的型式 .....	112
1. 极化与电場方向平行的情形 .....	112
2. 极化与电場方向不平行的情形 .....	115
3. 极化或电場不一样的情形 .....	117
6.2 換能器的灵敏度 .....	118
1. 矩形板状双层叠片的灵敏度 .....	118
2. 圓片形双层叠片的灵敏度 .....	120
3. 圓筒形換能器的灵敏度 .....	121
6.3 老化 .....	123
6.4 換能器的效率 .....	127
6.5 声輸出功率的界限 .....	129
第七章 在压电体方面的应用 .....	132
7.1 音頻声学器件 .....	132
7.2 測量方面的应用 .....	135
7.3 通信方面的应用 .....	146
1. 音叉和音片振子 .....	146
2. 压电耦合器 .....	152
3. 机械滤波器 .....	155
4. 延迟元件 .....	161
7.4 水下超声波发生器和接收器 .....	166
1. 收发元件的型式 .....	166
2. 利用厚度效应的振子 .....	167
3. 夹心型振子 .....	169
4. 圓筒型振子 .....	172
5. 球壳形振子 .....	174
7.5 强力超声波 .....	175
7.6 其它用途 .....	180
<b>第三篇 理 論</b>	
第八章 关于鈦酸鋇的强电性理論 .....	182
参考文献 .....	194

# 第一篇 基础

## 第一章 緒 論

### 1.1 鈦酸鋇的發現及其發展

鈦酸鋇 ( $\text{BaTiO}_3$ ) 系繼羅息鹽●系統和磷酸鈣系統的強電體後最新發現的第三種強電體。稱為強電體的原因，是由于這種物質的介電性質和鐵磁體的磁學性質有類似之處。羅息鹽（亦稱羅謝爾鹽）的強電性被發現於1915年前後，從此受到很大的注意而加以廣泛地研究。一直到1935年發現磷酸二氫鉀和砷酸二氫鉀等之前，羅息鹽是唯一的強電性物質。眾所周知，羅息鹽是一種在常溫附近具有強電性的極為獨特的晶體，在技術上的使用價值也很高，現在仍然有着重要的用途。但由於含有結晶水而易溶於水，作為材料來說，這是它的一個缺點。磷酸鉀系統的強電體雖不含結晶水，但由於要在極低的溫度（ $-148^\circ\text{C}$ 以下）下才具有強電性，因此在工程上的使用價值不大。 $\text{BaTiO}_3$  是一種既不溶於水而且耐熱的最新型的強電體。由於它具備了在以往的強電體中從未見過的重要特性，因此從被發現以來，無論在理論研究上或在技術應用上，都非常受人注意。

$\text{BaTiO}_3$  陶瓷的介電性能異常現象，是在1942年由懷

● 即酒石酸鉀鈉的復鹽，1627年由住在羅息地方的恩格涅特藥劑師製成。

納 (Wainer) 和索羅門 (Salomon)<sup>[1]</sup> 發現的。以後又由馮·希伯爾 (von Hippel) 等<sup>[2,3]</sup> 証實了它的确是一種強電體。此外，在日本<sup>[4]</sup> 和蘇聯<sup>[5]</sup> 也幾乎同時分別發現了這種物質的介電性能異常。邁高 (Megaw)<sup>[6]</sup> 曾用 X 射線分析求出晶格常數隨溫度的變化，發現了在常溫至 120°C 之間其晶體具有稍微變形後的鈣鈦礦型結構。後來羅伯特 (Roberts)<sup>[7]</sup> 又發現在 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷上加以較高的直流偏壓時，會出現很強的壓電效應，而且在取消偏壓以後這種效應還繼續存在，從而造成了這種物質在技術上的廣泛應用的開端。

1947 年由布拉特納 (Blattner) 等人發現了製造單晶的方法，而促進了活躍的物性論的研究。後來又依靠光學、電學或機械的測定方法揭示了這種物質的相變形式以及與其介電、壓電性能之間的关系。由於在這種單晶中可以用顯微鏡直接觀察到屬於鐵電領域的分区結構 (電疇)，因而顯著地豐富了有關其內部結構的知識。於是，有人便提出了關於 BaTiO<sub>3</sub> 強電性的各種現象論的或分子論的理論，作為理論來說，現在雖然還不能說是已經很成熟，但由此已使人們對這種物質及與其類似的晶體有了相當深刻的本質上的了解。對於在 BaTiO<sub>3</sub> 中摻入其它物質後所構成的固溶體的研究，在發現 BaTiO<sub>3</sub> 後即迅速展開，從而提供了在技術上有價值的種種材料。這種研究工作的進一步發展又導致了具有類似於 BaTiO<sub>3</sub> 結構的其它強電晶體的發現。事實上，到目前為止，已經知道的強電晶體已接近 10 種。因而以 BaTiO<sub>3</sub> 的發現為轉折點的強介電材料的內容已大為豐富，不論在理論上還是在工程上，其範圍都正在日益擴大。

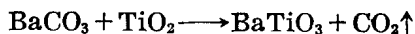
就工程上的應用來說，BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷被發現後，由於其

高电容率●特性，便立即被利用来作为电容器材料；现在它已经成为高频电路元件中不可缺少的材料，而且其强电性能也正在广泛地用于介质放大、调频、存储装置等方面。另一方面，这种物质在用作压电体的情况下，也显示出其它晶体无法比拟的优点，因此，从用作超声波振子开始，已被广泛地应用于各种声学装置、测量装置或滤波器等方面，而且正逐渐发挥着显著的作用。

## 第二章 钛酸钡的制法

### 2.1 陶瓷体的制法

工业上使用的钛酸钡陶瓷，通常是将二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ ) 和碳酸钡 ( $\text{BaCO}_3$ ) 按 1:1 的克分子比混合后以适当的形状成型，再放在  $1300^\circ\text{C}$  以上的氧化保护气体中烧成的。若以化学式表示，可写成：



具体的制造方法和一般含钛陶瓷或其它许多陶瓷的制法大致相同，烧结炉可以用电炉或煤气炉。不过，由于钡是一种非常活泼的物质，所以在高温下容易和各种各样的物质起反应，因而制造起来要比一般陶瓷困难些。还有，在采用极纯的原料时，烧结温度要很高，而且其容许温度范围相当窄，温度稍微低些就得不到充分烧结，过高又会熔化，因而需要有精

● 这一物理量常被译作“介电常数”，但在许多电介质中这个“常数”的数值要随电场而变，因此这里一律译作“电容率”。——译者

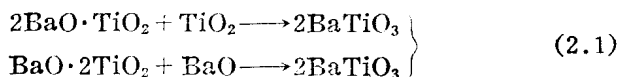


細的溫度調節。遇到這種情形，最理想的是在最高溫度下，需要作 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 左右的調節，因此成為技術上相當困難的問題。為了減少這種困難，可以採用加入若干稱為礦化劑的雜質以擴大燒結溫度範圍的方法。燒結溫度及其容許溫度範圍隨着礦化劑的種類及其數量而變，增加適當的礦化劑後，可以使容許溫度範圍擴大到 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 左右。但是，礦化劑用量過多時會使產品性能受到很大的影響，因此必須根據產品的用途適當地選定這種附加劑的種類和數量。

即使上述問題都解決了，要想得到十分致密的陶瓷製品一般仍有困難。這與 $\text{BaTiO}_3$ 晶體的生成機理有關，其主要原因是碳酸鋇的分解溫度高。即在 $1000^{\circ}\text{C}$ 以上的高溫下，碳酸鋇分解放出二氧化碳，和 $\text{TiO}_2$ 起反應而加速成瓷過程，這樣就容易出現氣孔率高的產品。為了防止這一點，通常都是採用兩次燒結的方法。這就是通過第一次預燒使碳酸鹽分解製成 $\text{BaTiO}_3$ 晶體，然後將其碾碎，將所得的粉末按照所需形狀成型後再次進行燒結。這樣做就可以使得在第二次燒結時的燒結收縮率變得相當小，以方便於使氣孔率大大降低，而能獲得致密的陶瓷。

在燒結碳酸鋇和二氧化鈦的混合物時所生成的鈦酸鹽中，可能含有原鈦酸鋇( $2\text{BaO}\cdot\text{TiO}_2$ ,  $3\text{BaO}\cdot 2\text{TiO}_2$ )、偏鈦酸鋇( $\text{BaO}\cdot\text{TiO}_2$ )、中鈦酸鋇( $\text{BaO}\cdot 2\text{TiO}_2$ ,  $2\text{BaO}\cdot 3\text{TiO}_2$ )和仲鈦酸鋇( $\text{BaO}\cdot 3\text{TiO}_2$ )等。其中，在技術上可用作強介電體的只是偏鈦酸鋇而已，因此當然不希望有其它幾種晶體生成；但隨着原料的混合狀態和燒結條件的不同，也可能生成除偏鈦酸鋇外的晶體。倘若混合狀態不佳、克分子比不等於1:1，則在Ba部分過剩時，便會產生原鈦酸鹽，而在Ti

过剩时则会产生中钛酸盐。这类钛酸盐在某种意义上可以说  
是中间产物，而且假如整个坯料的混合状态完善，在热扩散  
作用下不久应能按以下方式转变成偏钛酸盐：



但如果混合状态非常恶劣，而且烧结时保持最高温度的时间  
太短，则难以保证生成均匀的偏钛酸钡。从这种意义上说，  
混合原料这项操作是关系到产品质量的一个重要的工艺过  
程。此外，就质地的均匀性而论，二次烧结法也称得上是一  
种令人满意的方法。关于偏钛酸钡晶体的生成机理，大原等  
曾作过研究<sup>(8)</sup>，据研究的结果，碳酸钡在 1200°C 下。几乎全  
部分解，在 1300°C 时偏钛酸钡的生成即行结束。图 2.1 表示

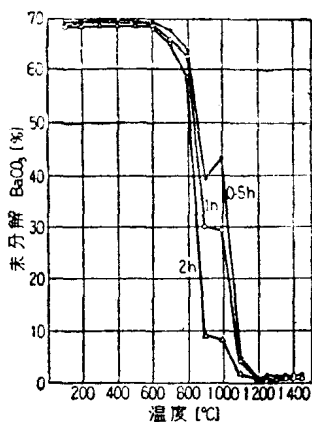


图 2.1  
h—一小时

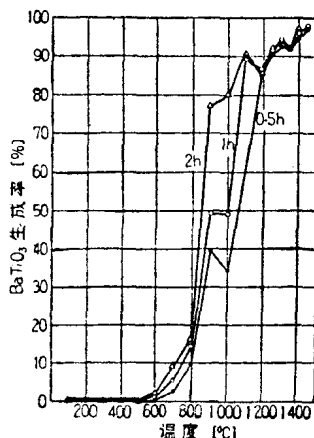


图 2.2  
h—一小时

$\text{BaCO}_3$  的分解状态与温度的关系，图 2.2 表示  $\text{BaTiO}_3$  的生成率与烧结温度的关系，图中取所有的几种保持最高温度时间为参数。在  $\text{BaCO}_3$  和  $\text{TiO}_2$  的混合比不等于 1:1 克分子比时，情况将截然不同。关于这种情况，久保和神力等曾作过研究<sup>[9]</sup>，但与  $\text{BaTiO}_3$  的制造目的没有太大的关系，所以这里不作详细介绍。这里只提及水蒸汽的蒸汽压对提高晶体生长速度有显著影响，而且值得注意，这是已被证实的方法。

在工业上，就像上面所说的那样，通常都是采用  $\text{BaCO}_3$  作原料；但在作实验时，并不一定要用  $\text{BaCO}_3$ 。例如使用  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ <sup>[10]</sup> 或  $\text{BaSO}_4$  等也可以制造偏钛酸钡的晶体。特别是由于硝酸钡易溶于水，因此若以水溶液的状态和  $\text{TiO}_2$  混合，则容易得到非常均匀的混合状态。而且由于其分解温度比较低，在  $600^\circ\text{C}$  左右即开始分解而起反应，因此在实验室制造  $\text{BaTiO}_3$  晶体时，这确是一种很好的方法。但是，由于它在分解时放出大量的亚硝酸气体，因此在工业上这一点是很成问题的。而硫酸钡不溶于水，并且分解温度也不太低，因此与使用碳酸钡的情况相比，没有多大好处。

其次是成型问题，在窑业技术上常用的方法大致上也可以在这方面使用。这就是说，最普遍使用的是压力加工法，即将粉末放在金属模中压缩成型。对于细长的圆筒或棒形体的成型则采用挤压法，即在掺有适当胶合剂的粘土状坯料上加压力，使它由具有所需形状的模孔中挤出。当瓷件体积很大或形状复杂时，也可以采用浇铸成型法，即将坯料做成泥浆状灌注到石膏模中成型。这种方法在用压力加工法难以使压力均匀分布的情况下也适用。

## 2.2 单晶的制法

$\text{BaTiO}_3$  由于不溶于水，因而不能像罗息盐那样可以从水溶液中析出单晶。因此单晶的制作并不容易。最初以研究  $\text{BaTiO}_3$  的物性論为目的而試用的方法和制造金属单晶的方法完全一样，即通过使  $\text{BaTiO}_3$  的熔融物逐渐冷却来取得单晶。但由于高温坩埚难以选择和蒸发急剧等原因，这种方法没有成功。以后又采用从溶有  $\text{BaTiO}_3$  的适当溶剂中析出晶体的方法，终于制出了其大小足够作研究用的单晶。在这种情况下下的溶剂相当于从水溶液中制取其它单晶时的水，但由于其熔点要比水高得多，因而使实际操作十分困难。可用作溶剂的材料有氯化钡 ( $\text{BaCl}_2$ )、碱金属碳酸盐和碱金属氟化物等。

早在十九世纪就有过记录說，布尔乔亚斯<sup>(11)</sup> (Bourgeois) 曾使  $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{BaCO}_3$  和  $\text{TiO}_2$  的混合物从熔融状态开始冷却而得到了立方形或八面体形状的单晶。近来亦有布拉特納<sup>(12,13)</sup> 等研究了以碳酸鈉为溶剂的单晶生成。他們把 100 克  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、100 克  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、16 克  $\text{BaO}$  和 7.5 克  $\text{TiO}_2$  放在白金坩埚中，熔化后从  $940^\circ\text{C}$  开始冷却，一共花了 14 天，但并没有获得所期望的立方晶系单晶，而是得到了属于六方晶系的单晶。分析的结果，发现这是由于白金以  $\text{Ba}(0.75\text{Ti} + 0.25\text{Pt})\text{O}_3$  的比例溶解而混进了晶体结构中的结果。

后来，开依 (Kay)<sup>(14)</sup> 进行的实验是将这种方法加以改进，使用在  $1300^\circ\text{C}$  左右烧成的  $\text{BaTiO}_3$  粉末来代替  $\text{BaCO}_3$  和  $\text{TiO}_2$ ，并以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  的混合物为溶剂，最高温度选在  $900^\circ\text{C}$  以下，尽量防止白金溶入溶剂中。实验结果报

告說，虽然得到了达到实验目的的具有强电性的正方晶系单晶，但由于同时产生大量无强电性的六方晶系和三角晶系的单晶，以及晶体成品的质量易受个别条件所影响等原因，因此这一方法并不理想。馬吉阿斯<sup>[15,16]</sup> (Matthias) 等也作过同样的結論，并指出以  $\text{BaCl}_2$  为溶剂的方法較好。

但是，对于以上的报告还有值得商榷的地方，根据澤田等人的研究<sup>[17]</sup> 以及其他人的研究<sup>[18]</sup>，証明采用以碳酸鈉为溶剂的方法同以  $\text{BaCl}_2$  为溶剂的方法相比較是絕无逊色的。采用这种方法时，不一定要用价格高昂的白金坩堝，使用市場上出售的鎳坩堝就很好，最高溫度比上述方法低  $100^\circ\text{C}$  左右也就够了，同时不但操作時間較短，而且結果可以得到几乎全是具有强电性的单晶。下面就稍微詳細地叙述一下关于采用  $\text{BaCl}_2$  的方法和采用碳酸鈉的方法的問題。

首先介紹用  $\text{BaCl}_2$  作溶剂的方法，这里：只着重于正离子的过剩加速了单晶生成方面，該法依靠过量地加入碳酸鋇，經過 8 小时左右的緩慢冷却成功地生成了长达 5 毫米的具有强电性的晶体。 $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{BaCO}_3$  和  $\text{TiO}_2$  三者的克分子混合比依次为 1:0.53:0.26 (例如重量比为  $\text{BaCl}_2$  50 克： $\text{BaCO}_3$  25 克： $\text{TiO}_2$  5 克)，从  $1200^\circ\text{C}$  开始到  $800^\circ\text{C}$  冷却数小时，即得到了最佳的結果。所用坩堝为最純的白金坩堝，但如在氮气中进行，也可使用石墨坩堝。使用白金坩堝时，由于白金的溶解会使单晶染上顏色，但只要使单晶在  $200^\circ\text{C}$  下保溫数小时，即可将这种顏色除掉一些。在使用石墨坩堝时，由于  $\text{TiO}_2$  的还原作用，会生成略帶綠色的单晶，但此时只要在  $600\sim 800^\circ\text{C}$  下加热，即可消去这种顏色。

其次，在用碳酸鈉作溶剂的情况下，一定要用耐鹼坩

坩，虽然提到过适用于此目的有白金坩或镍坩两种，但与其用白金质的还不如用镍质的好。理由是因为镍耐碱，不但溶于溶剂中的量比白金少些，而且混入  $BaTiO_3$  结晶中的量也要少些。不过，由于镍在空气中加热时会迅速氧化，为了防止氧化一定要在还原性保护气氛或惰性气体中加热。取得还原性保护气体的最简单的方法是使用粒状炭电炉。但还有一种方法是：在使用普通的缝隙炉或煤气炉的情况下，在一个带盖的大瓷质坩中填满石墨，其中再埋入一个带盖的镍坩，由此即可维持还原性保护气氛。镍坩不要求有特别高的纯度。原料则要使用高纯度的  $BaCO_3$  和  $TiO_2$  的粉末，但用  $BaTiO_3$  晶体粉末也会有很好的结果。碳酸钠最好是用纯度尽可能高的。碳酸钠和原料的克分子比大致为 4:1 就行了。

不过，要想使制造单晶时的温度条件最合理，必须先知道碳酸钠和  $BaTiO_3$  的平衡图（在使用氯化钡法时也是这样）。但是，关于这方面还没有作过充分的研究，只不过是根据水溶液和合金中的情况加以类推而已。由于碳酸钠在高温下会迅速蒸发，因此为了尽量减少其蒸发量，须使温度极迅速地增高。最高温度选在  $1050^{\circ}C$  左右。在最高温度下保温约 30 分钟后再以 30 分钟左右的时间冷却到  $1000^{\circ}C$ ，从  $1000^{\circ}C$  冷却到  $900^{\circ}C$  要用 5 小时，然后从  $900^{\circ}C$  到  $800^{\circ}C$  冷却约 2 小时。即便是使冷却速度极端缓慢，也只是徒然增加  $Na_2CO_3$  的蒸发量，不一定有什么好处。冷却到常温后，用水将碳酸钠溶去，即可得到单晶。单晶的形状多数是立方体或片形。立方体单晶每边长几毫米，片形单晶每边长十几毫米。颜色的范围分布得相当广，从浅黄色到暗褐色的都有。

由于单晶可用来作为电话交换机和电子计算机的記憶元件(如以后所述),因此現在正从另外的角度来研究其制法。扼要地說,用于这种目的不但需要平板形的大晶体,而且必須具有矩形电滞迴綫和低矯頑力等必要条件。貝尔研究所黎迈卡<sup>[19]</sup>(Remeika)从事于这种制法的研究工作时曾发表文章說,以氟化鉀作为溶剂的方法适用于这一目的。他所用的方法是以氟化鉀和 $\text{BaTiO}_3$ 粉末作原料,两者的克分子比为0.7:0.3,并且为了改善单晶的性能还加入了0.2%的氧化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )。所用坩堝为白金质,加盖后放入1150~1200°C的炉中,在这一溫度下保温8小时后徐徐冷却到850~900°C。由于在这一溫度下溶剂还保持液态,因此可先排出溶剂,然后再徐徐冷却至室溫。最后在坩堝底部即有块状单晶析出,而在其上部則有薄片形的单晶像一对对的蝴蝶翅膀那样析出。由于这种平板形的单晶具有近似于单电畴的结构,而c軸垂直于晶面,因此符合所說过的矩形电滞迴綫和低矯頑力这两个必要条件。上述的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 附加剂系用以防止单晶变成半导体。在不加 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的情况下,单晶会变成n型半导体,从而使其电导率增加。采用氟化鉀的方法,从 $\text{BaTiO}_3$ 的溶解度大这一点来看虽然也有好处,但由于具有反应性大、与炉体的反应很显著等缺点,所以还很难說是单晶制法的最后方案。相信将来随着单晶在技术上的需要的日益增长,一定会出現更新的制造方法。

### 第三章 鈦酸鋇的性质

#### 3.1 晶体结构

强电体  $\text{BaTiO}_3$  具有如图 3.1 所示的被称为钙钛矿型的结构。即 Ba 位于原胞的 8 个顶角，O 位于 6 个面的中心（面心），而 Ti 则位于原胞的中心（体心）。除此之外，属于这种类型的晶体虽然还有很多，但  $\text{BaTiO}_3$  既表现出特别显著的介电异常，就必然有某种特殊的原因。首先引人

注目的是离子大小的关系。若将具有钙钛矿型结构的晶体的化学式写成  $\text{ABO}_3$ ，并将组成中的各个离子看成是一个个的刚性球，则按照这种类型的

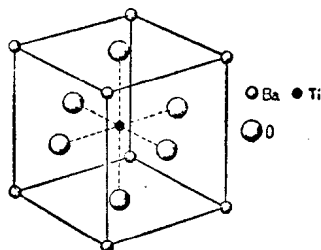


图 3.1

晶体中各离子成最密堆积（也就是各离子之间完全没有空隙存在）的条件，不难由简单的几何方法导出各离子的离子半径  $r_A$ 、 $r_B$  和  $r_O$  之间所必然成立的关系，即

$$r_A + r_O = \sqrt{2} (r_B + r_O). \quad (3.1)$$

上式并不能完全满足实际情况，但只要使之近似地满足，也就知道所以成为这种类型的晶体的原因。为了使它与事实相符，必须写成

$$r_A + r_O = t\sqrt{2} (r_B + r_O), \quad (3.2)$$

式中  $t$  称为容限因数 (tolerance factor)，按照高施密特



(Goldschmidt) 的意見，其數值為 0.8~1.0。後來柴克萊辛 (Zachariasen) 考慮了離子間的距离隨配位數而變的情況乃對 A 離子半徑作了修正 (配位數為 12 時增加 6%)，另外又考慮到在形成  $\text{BO}_3$  的原子群時 B-O 的距离要發生變化 (約減少 5%)，因此提出  $t$  值應改為 0.9~1.1。 $t$  值比 1.1 大時晶体即變為方解石型， $t$  值更大時將變為霰石型。反之，小於 0.9 時則變為鋼玉型。

表 3.1 表示高施密特提出的離子半徑，表 3.2 是對上述數字進行了修正後算出的若干  $\text{ABO}_3$  型晶体的  $t$  值，經過整理後發表的。從該表來看，以  $\text{BaTiO}_3$  的容限因數值為最大，顯然位於允許達到的極限。在  $\text{BaTiO}_3$  中，由於 Ba 的離子半徑較大而使晶格膨脹，於是 Ti 所占的空間比其離子半徑要大得多，因此 Ti 離子能夠比較自由地移動。據推測，這一點與  $\text{BaTiO}_3$  的強電性有關，並且已由實驗獲得了某種程度的証實。這就是說，在鈣鈦礦型結構的晶体中，組成離子的離子半徑之間假如有類似於  $\text{BaTiO}_3$  情況的關係，就可以推斷它能夠成為強電體，在這種基礎上調查大量的鈣鈦礦型晶体後，結果就相繼發現了新的強電體。此時，重要的是離子半徑，而原子價只要使整體成中性即可，因此 A、B 離子不一定要像  $\text{BaTiO}_3$  那樣分別為 2 價和 4 價，1 價和 5 價也可以。在表 3.3 中，列出了具有類似於  $\text{BaTiO}_3$  結構的一些新強電體，同時還列出幾種羅息鹽和鹼金屬磷酸鹽，以資比較。

現在，再回頭討論  $\text{BaTiO}_3$  的晶格。在 Ti 所占的空間中，由於還有空隙，因此在常溫下，Ti 可以向偏離中心的位置移動，O 亦隨之發生位移，這一現象也可以利用 X 射綫觀察到。圖 3.2 為表示這種情況的模型，而且在這種狀態下由