

晶型和键型的过渡

—ABO₃型和ABO₄型晶体

杨 频

(山西大学化学系)

在前文^[1]我们曾用表征晶体极性、金属性和几何因素的三个独立参数,研究了某些单质和简单二元晶体的晶型和键型的规律变化。目前,具有特殊效应的技术物理晶体的开发,正从简单物系向复杂物系发展。本文将研究某些三元晶体的规律变化,试图为寻找具有特定性能的材料提供线索。

三元晶体远较二元晶体复杂。对于ABO₃型晶体,表征其几何因素、极性和金属性的三个参数特作如下规定:

(1) 以容忍因子 $t = (R_A + R_O) / \sqrt{2} \times (R_B + R_O)$ ^[2] 表征离子堆积的几何因素。

(2) 以电负性力标^[3]之差 ΔY_{AO} 与 ΔY_{BO} 之比 $\Delta Y_{AO} / \Delta Y_{BO}$ 表征晶体的极化特性;因为在A-O-B键中,A和B彼此存在着反极化效应,即A-O键与B-O键的极化程度是此增彼减。

(3) 金属性指标 \bar{n}/\bar{g} 是指A、B和O三元素的平均主量子数与平均族数之比。其他规定同二元化合物^[1]。

以 \bar{n}/\bar{g} 为纵坐标, $t \frac{\Delta Y_{AO}}{\Delta Y_{BO}}$ 为横坐标,将ABO₃型晶体^[4,5]绘入图1。其晶型、键型分区如下:

(1) I区:此类系BO₃基团以共价键紧密结合,形成一个独立单元,而在A-O键中是离子性占优势的化合物。其中,含有平面三角形络离子的有:属于正交晶系的纹石型(\diamond);属于三方晶系的方解石型(\diamond)的大部

分化合物;含有三角锥形络离子的有:KClO₃型(\diamond)、NaClO₃型(\odot)、KBrO₃型(∇)等晶体。 $t \frac{\Delta Y_{AO}}{\Delta Y_{BO}} > 10$ 的典型离子晶体,如碱金属硝酸盐,均未绘入图中。

(2) C区:此类系A-O键离子性较弱,A-O键和B-O键极性较为接近的化合物。包括:LiIO₃型(\odot)、AgBrO₃型(\square),以及一部分A为重金属的方解石型、FeTiO₃型(+)和部分CaTiO₃型(\circ)晶体。

(3) M区:此类绘入图中的主要是呈现金属性的某些CaTiO₃型化合物;典型金属键的三元合金均未绘入图中。

对于ABO₄型晶体,决定其结构型式的几何因素可用 $R_A/R_O/R_B/R_O$, 即 R_A/R_B ^[2] 来表示。实际上, R_B/R_O 值愈小, R_A/R_O 值愈大,则A的配位数愈高。其他规定与ABO₃型相同。

以 \bar{n}/\bar{g} 为纵坐标, $\frac{\Delta Y_{AO}}{\Delta Y_{BO}} \cdot \frac{R_A}{R_B}$ 为横坐标,将ABO₄型晶体^[4,5]绘入图2。其晶型键型分区如下:

(1) I区:此类系含有电价较低的紧密的正四面体型络离子的化合物。主要有正交晶系的BaSO₄型(\circ)和CaSO₄型(\circ)两种。 $\frac{\Delta Y_{AO}}{\Delta Y_{BO}} \cdot \frac{R_A}{R_B} > 20$ 的化合物均未绘入图中。

(2) C区:此类系A-O键离子性较弱

本文1975年2月15日收到。

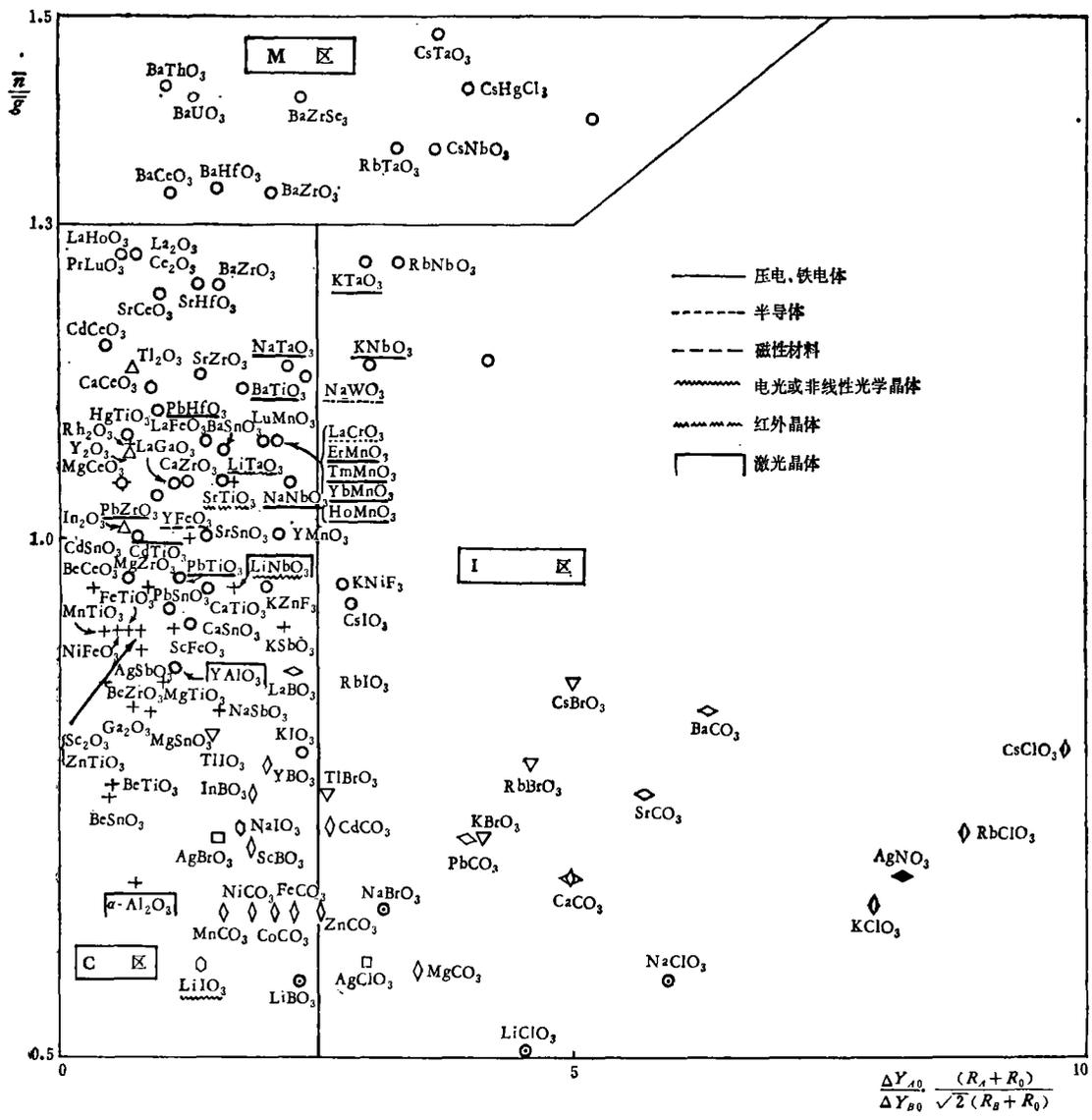


图1 ABO₃型晶体按化学键型的分区

的晶体。主要是 BPO₄ 型 (+) 和 AlPO₄ 型 (x)。它们都含有电价较高的正四面体形络离子。由于 A-O 键的共价性较高，A-O 键与 B-O 键趋于均匀化，因而分立的络离子基团已很不明显。

此区还存在一个明显的过渡型晶体区。主要表现为离子键—共价键间过渡的有：InPO₄ 型 (∇)、CePO₄ 型 (⊕)、ZrSiO₄ 型 (⊙) 等，其比重较小；主要表现为共价键—金属键间过渡的有：CrVO₄ 型 (∇)、SbTaO₄ 型 (Δ)、

FeWO₄ 型 (●) 和 CaWO₄ 型 (●) 等。它们大都含有扁四方四面体形络离子，化合物组成均含有过渡金属，且 A 和 B 中至少有一个是第五或第六周期元素，其比重较大。

(3) M 区：绘入图中的主要是呈现金属性的某些 CaWO₄ 型晶体。典型的金属键三元合金均未绘入。

三元晶体的键型分区虽然不及二元晶体清楚，但仍可看出类似的规律分布。如，在图 1 和图 2 中：I 区呈现明显的离子性；M

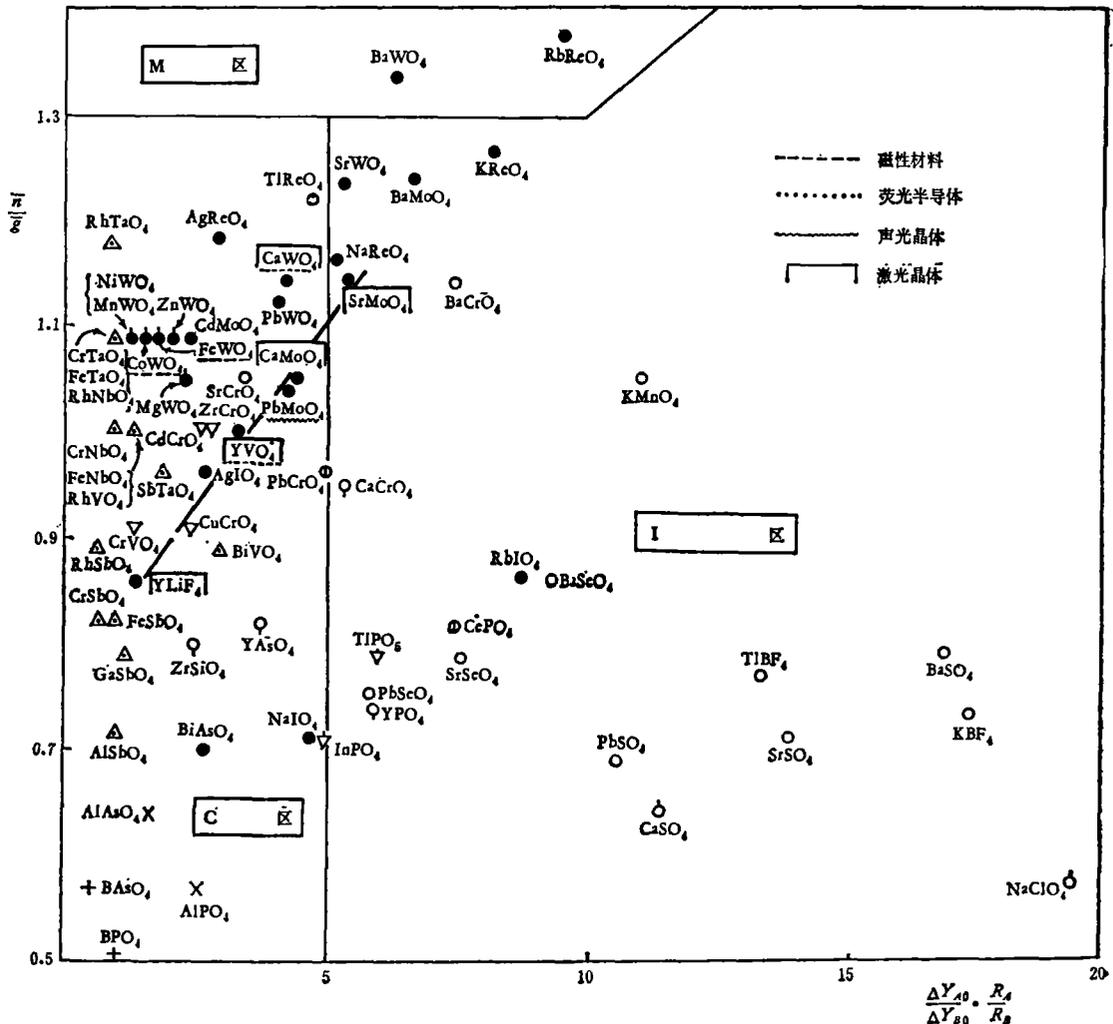


图2 ABO₄型晶体按化学键型的分区

区呈现金属性；C区不少化合物呈现一定的共价键特性，但由于A-O键和B-O键键性的均匀化而表现为复杂的过渡性质。许多技术物理晶体存在于此区。主要的ABO₃型三元化合物半导体，分布在图1横轴 $0 < \frac{\Delta Y_{AO}}{\Delta Y_{BO}} < 2.5$ 和纵轴 $1.0 < \frac{\bar{n}}{\bar{g}} < 1.3$ 矩形之中。如LaCrO₃就是新开发的一种电阻加热材料，温度可达1800℃；而具有金属光泽的钠钨青铜则是熟知的半导体。主要的ABO₄型三元化合物半导体分布在图2横轴 $0 < \frac{\Delta Y_{AO}}{\Delta Y_{BO}} \cdot \frac{R_A}{R_B} < 5$ 和纵轴 $1.0 < \frac{\bar{n}}{\bar{g}} < 1.3$ 矩形

之中。如MgWO₄、CaWO₄、YVO₄等是典型的荧光半导体材料。

在图1和图2中还注出了主要的、具有激光、声光、铁电、电光和非线性光学效应等技术物理晶体。它们大都分布在横轴0.5~3.0 (ABO₃型)和2.0~6.0 (ABO₄型)的共价键-离子键过渡区。有趣的是，已知ABO₄型激光晶体的大部分都落在图2中的一条直线(斜线)上。在图1中亦存在类似的“斜线方向”分布规律。

为了更清楚地显示在各图中不同系列化合物的分布规律，特将图1中某些系列的ABO₃型化合物择要绘出如图3。可以看到，

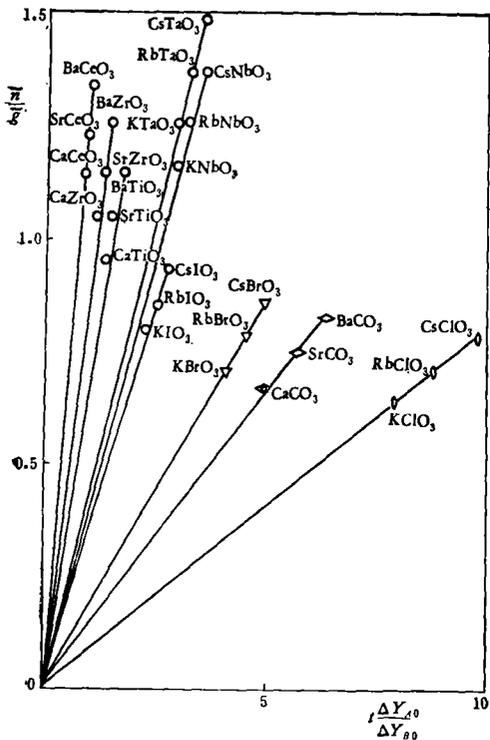


图3 ABO₃型晶体按化合物系列的分布规律

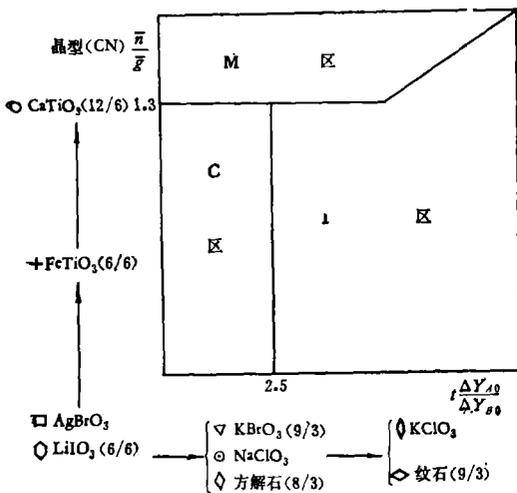


图4 ABO₃型化合物晶型和键型的过渡

BO₃相同, A属于同族(且为长周期元素)的 ABO₃型化合物落在一条直线上,且不同系列

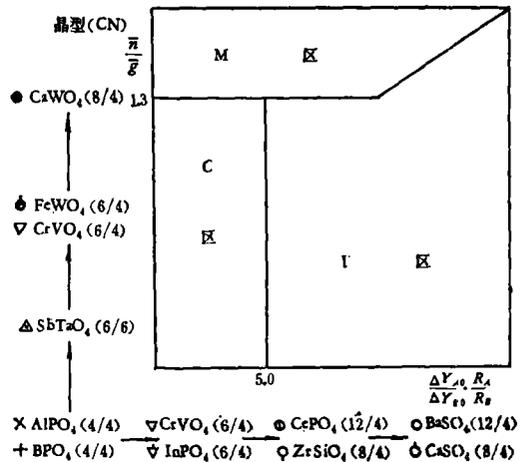


图5 ABO₄型化合物的晶型和键型的过渡

的条条直线都交于原点。看来这种与周期系有关的分布规律是由于键性的递变引起的。

图4和图5示出 ABO₃型和 ABO₄型化合物的晶型随键性递变的逐渐过渡。

需要指出,为了使图清晰,绘入图1和图2的晶体,只是相应类型化合物总数中很小的一部分。如在 ABO₃型晶体中,仅钙钛矿型晶体已知的就有上千种^[6]。但是,图1和图2的晶体分布规律是有代表性的。未绘入的相应类型晶体,都可很方便地按照它们各自的特定参数,在图中找到其确定的位置。

参 考 资 料

- [1] 杨频,科学通报, 21 (1976), 3, 136.
- [2] Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1960; 唐有祺, 结晶化学, 高等教育出版社, 1957.
- [3] 杨频, 键型过渡的静电吸引理论及其应用, 待发表; 化学通报, 1974, 2, 105.
- [4] Wells, A. F., *Structural Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Oxford University Press, 1962.
- [5] 桐山良一, 構造無機化学, 1953.
- [6] Landolt, H. H. und Börnstein, R. H., *Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik*, Neue Serie, Gruppe III, Bd. 4, Berlin, Springer, 1970.