

[文章编号] 1004- 0609(2002)S1- 0018- 06

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶体结构与价电子结构^①

谭训彦¹, 王 昕¹, 尹衍升¹, 刘英才¹, 张金升¹, 孟繁琴²

(1. 山东大学 材料科学与工程学院 材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 济南 250061;

2. 佳木斯大学 材料科学与工程学院, 佳木斯 154000)

[摘 要] 对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶体结构进行了详细的讨论, 通过各种立体插图, 对比分析了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的菱面体晶胞和六方晶胞, 并对每种晶胞中各种原子的排列位置进行了深入分析, 确定了某一具体位置的 O^{2-} 或 Al^{3+} 与其它离子之间的主要键距, 最后根据“固体与分子经验电子理论(EET)”计算出了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体的价电子结构, 并以图示的方式把主要的键及键距标示在图中, 使能直观地看到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体中最强键及次强键等在晶体中的方位, 便于分析 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的结构与性能的相互关系。

[关键词] $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; 晶体结构; 价电子结构

[中图分类号] O 614. 3

[文献标识码] A

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是 Al_2O_3 的高温结构晶型, 结构最紧密, 活性低, 是其许多同质异晶体中最稳定的晶型, 电学性质最好, 具有良好的机电性能^[1]。因此, 用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 制备成的 Al_2O_3 陶瓷应用非常广泛。利用其机械强度较高、绝缘电阻较大的性能, 可以用作真空器件、装置瓷、厚膜和薄膜电路基板、可控硅和固体电路外壳、火花塞绝缘体等; 利用其强度和硬度较大的性能, 可以用作磨料磨具、纺织瓷件、刀具等; 利用其能制造成良好的透明陶瓷, 可以用作钠光灯管、红外检测材料等; 利用其化学稳定性较好的性能, 可以用作化工和生物陶瓷、人工关节、代替铂坩埚、催化剂载体及磁流体发电材料等^[1]。为了提高 Al_2O_3 陶瓷的韧性, 制备出了许多 Al_2O_3 陶瓷复合材料, 如 ZTA 复相陶瓷(ZrO_2 增韧 Al_2O_3 陶瓷)^[2]、 $\text{Fe-Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷复合材料^[3] 和 Al_2O_3 /金属基复合材料^[4-6]。由于 Al_2O_3 陶瓷具有如此多的优良性能和应用场合, 因此有必要从 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的价电子结构方面进行研究, 用理论来指导进一步提高 Al_2O_3 陶瓷材料及其复合材料的性能。

本文作者详细地讨论了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶体结构与价电子结构并给出了相应的图示。

1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶体结构

在自然界中只存在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶体, 如天然刚玉、红宝石、蓝宝石等矿物, 因此, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶体

结构也叫做刚玉晶体结构。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶体结构为菱形晶系, 可取简单的菱面体晶胞, 而菱形晶系可以转换成六方晶系, 因此也可取为六方晶胞。

1.1 菱面体晶胞

如图 1 所示, 菱面体的边长为 $5.12 \text{ \AA}$ 其平面角为 $55^\circ 17'$ 。每个晶胞包含 2 个分子, 即 10 个离

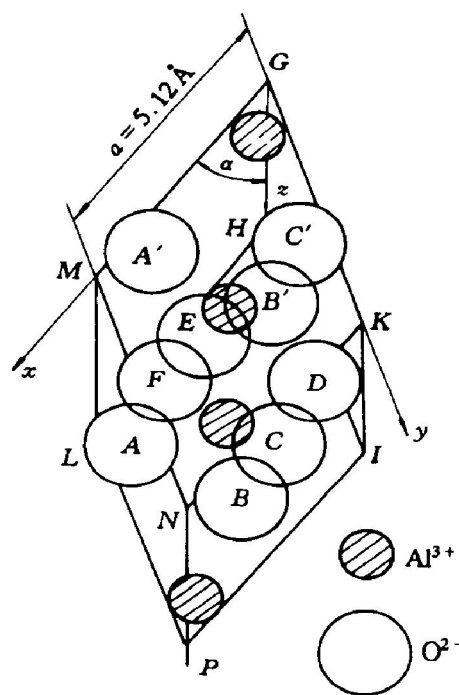


图 1 刚玉晶体的菱面体晶胞^[7]

Fig. 1 Rhombohedron crystal cell of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[7]

① [基金项目] 山东省自然科学基金资助项目(Z99F02); 黑龙江省自然科学基金资助项目(E2000- 08)

[收稿日期] 2001- 09- 29; [修订日期] 2001- 10- 18

[作者简介] 谭训彦(1968-), 男, 讲师, 博士。

子, 其坐标为

$4\text{Al}^{3+} : u \quad u \quad u; u + 1/2 \quad u + 1/2 \quad u + 1/2; \bar{u} \quad \bar{u} \quad \bar{u}; 1/2 - u \quad 1/2 - u \quad 1/2 - u (u = 0.105)$ 。

$6\text{O}^{2-} : 0 \quad v \quad \bar{v}$ (即图中的 A 与 C' , 在 $LMNP$ 面与 $GHIK$ 面上); $v \quad \bar{v} \quad 0$ (即图中的 B 与 A' , 在 $IKNP$ 面与 $LMGH$ 面上); $v \quad \bar{v} \quad 0$ (即图中的 B' 与 C , 在 $MNKG$ 面与 $LPIH$ 面上); $1/2 - v \quad 1/2 + v \quad 1/2$ (即图中的 D); $1/2 \quad 1/2 - v \quad 1/2 + v$ (即图中的 E); $1/2 + v \quad 1/2 \quad 1/2 - v$ (即图中的 F) ($v = 0.303$)。

严格地说, 离子晶体不存在分子基元。通常, 为了便于理解, 将菱面体 8 个顶角及中心均置有一个 Al_2O_3 分子, 而中心的分子对于顶角的 Al_2O_3 来说, 转过了 180° 。 Al_2O_3 分子的构造见图 2。3 个氧离子 O^{2-} 距离为 $2.49 \text{ \AA}$ 而 2 个铝离子 Al^{3+} 则沿 L_6^3 轴方向排列, 它们之间的距离为 $2.7 \text{ \AA}$ 。 Al^{3+} 和 6 个 O^{2-} 之间的距离稍有区别, 其中 3 个距离较近为 $1.89 \text{ \AA}$ 另 3 个为 $1.93 \text{ \AA}$ 。每个铝离子周围有 6 个氧离子, 实际上组成一个扭歪了的八面体。

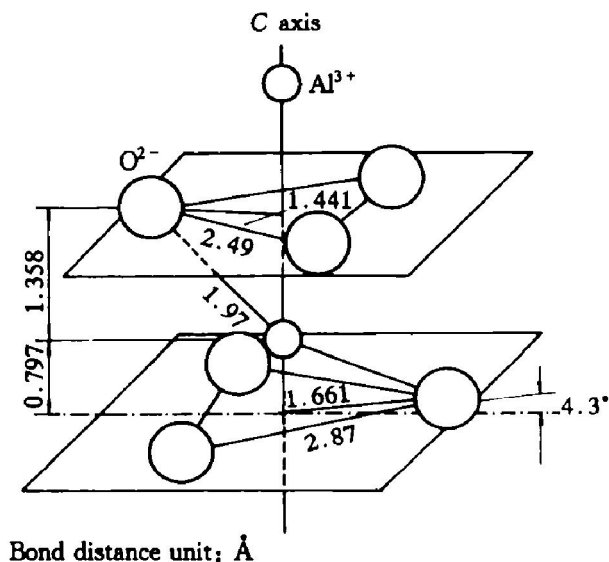


图 2 氧化铝的分子构造^[8]

Fig. 2 Molecule structure of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[8]

由于菱面体晶胞的 8 个顶角及中心均置有一个 Al_2O_3 分子, 因此通常说菱面体晶胞包含 2 个 Al_2O_3 分子。

如果将刚玉晶体的结构作层次分析, 则可看到氧离子 O^{2-} (图 3 中白圈代表 O^{2-}) 排列在一个平面上, 这个平面垂直于刚玉晶体的 L_6^3 轴 (即光轴)。图 3 中黑圈代表 Al^{3+} 离子。

1.2 六方晶胞

如图 4 所示, 其中 $a = 4.75 \text{ \AA}$ $c = 12.97 \text{ \AA}$

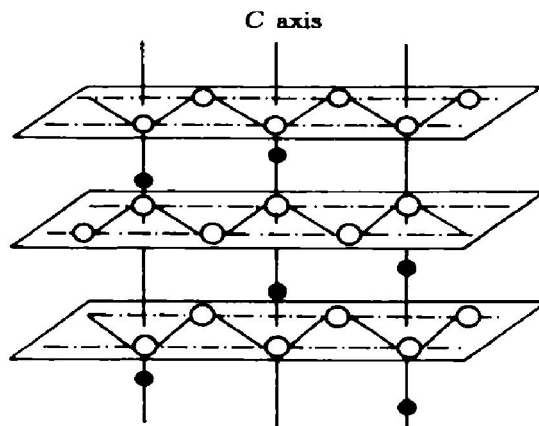


图 3 刚玉结构示意图^[8]

Fig. 3 Sketch map of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ structure^[8]

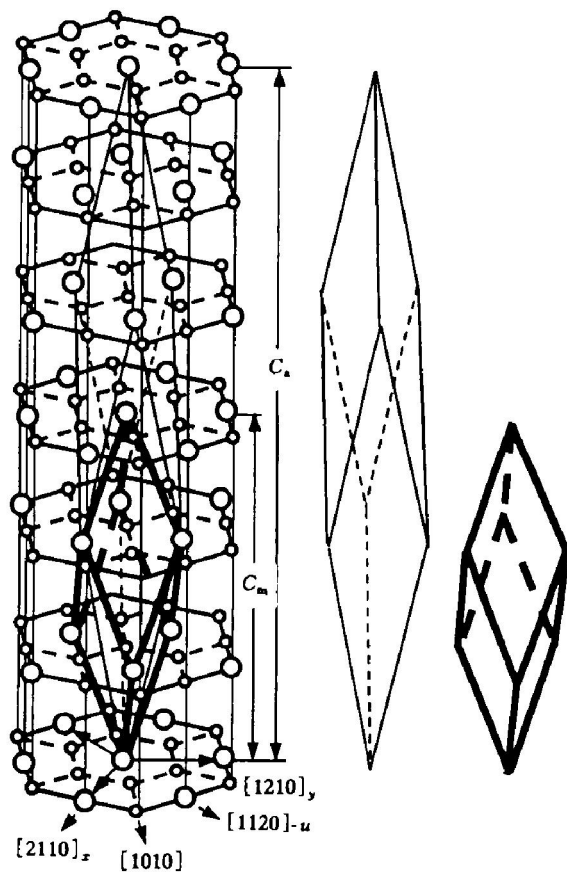


图 4 刚玉的六方晶胞示意图

Fig. 4 Sketch map of hexagonal cell

$c/a = 2.73$ 。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的结构可以看成 O^{2-} 离子按六方紧密堆积排列, 即 ABAB 二层重复型, 而 Al^{3+} 填充于 $2/3$ 的八面体间隙, 使化学式成为 Al_2O_3 。由于只填充了 $2/3$ 的间隙, 其余的 $1/3$ 间隙是空着的。因此, Al^{3+} 离子的分布必须有一定的规律, 其原则就是在同一层及层与层之间, Al^{3+} 离子之间的距离应保持最远, 这是符合 Pauling 规则的。

否则, 由于 Al^{3+} 离子位置的分布不当, 出现过多的 $\text{Al}-\text{O}$ 八面体共面的情况, 将对结构的稳定性不利。图 5 给出了 Al^{3+} 离子分布的 3 种形式。 Al^{3+} 离子在 O^{2-} 离子的八面体空隙中, 只有按 Al_D , Al_E , Al_F ……这样的次序排列才满足 Al^{3+} 离子之间的距离最远的条件。现在, 按 O^{2-} 离子紧密堆积和 Al^{3+} 离子排列的次序来看, 在六方晶胞中应该排几层才能重复。设按六方紧密堆积排列的 O^{2-} 离子分别为 O_A (表示第一层), O_B (表示第二层), 则 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中氧与铝的排列次序可写成

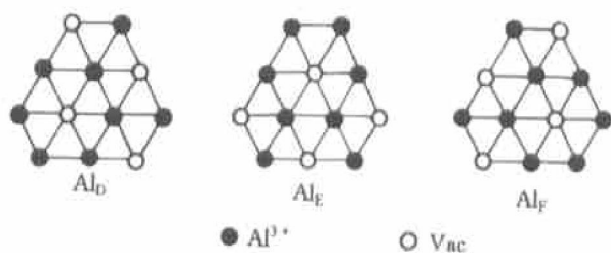


图 5 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中 Al^{3+} 的 3 种不同排列方式^[9]

Fig. 5 Three kinds of arrangement mode of Al^{3+} in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[9]

从排列次序看, 只有当排列第 13 层时才出现重复。通过图 6 和图 7 可进一步帮助我们理解其晶体结构。图 7(a) 是投影在 $(0001)_h$ 上的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构。它有 6 层重复, 但仅画出 2 层。大圆是 Al, 小圆是 O 原子。虚黑线画出正六方单胞(原点双圆)。两个六边形(实和虚白线)是两阳离子层单位—— 6^3 网: 它们之间明显的取代矢量, 重复时产生所有其它层。原子高度在 $c/100$ 单位: 它们呈现阳离子和阴离子层折叠。后者是畸变的六方构型(“密堆积”)。图 7(b) 是投影在六方晶胞 $(11\bar{2}0)$ 、正六方晶胞 (100) 上的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构。大圆是 Al, 小圆是 O 原子。虚黑线画出正六方单胞(原点双圆)。阴离子高度 $a_{oh}/100$ 单位, 阴离子在 O(空心圈)和 $a/2$ (实心圈)。

上述的菱面体晶胞和六方晶胞是刚玉的实际结构, X 射线衍射完全能测定和证明这一点。由于矿物学家开始研究天然的刚玉结晶学时, 认为刚玉的晶胞的 C 轴比现在实际的短一半, 即 $c/a = 1.365$ 。目前把 $c/a = 1.365$ 的晶胞大小称为刚玉形态上的晶胞, 刚玉的实际晶胞($c/a = 2.73$)称为结构晶胞。由图 4 看出, 实际菱面体晶胞不但 C 轴比形态晶胞大一倍, 而且两种晶胞的方位相差 180° , 这一点在

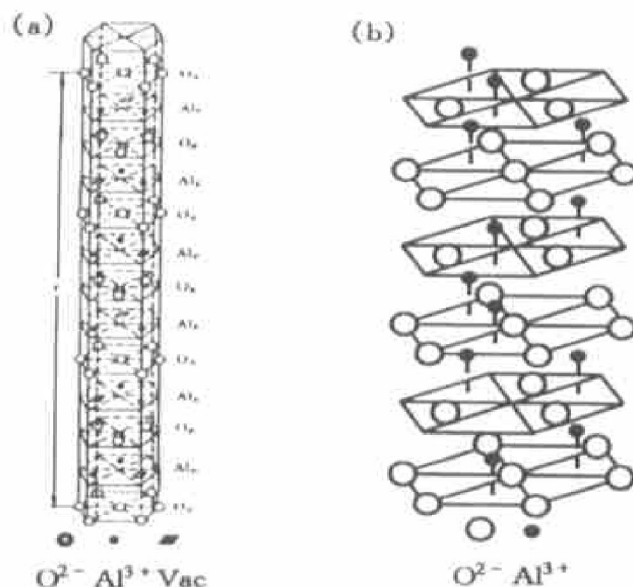


图 6 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的结构^[10]

Fig. 6 Structure of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[10]

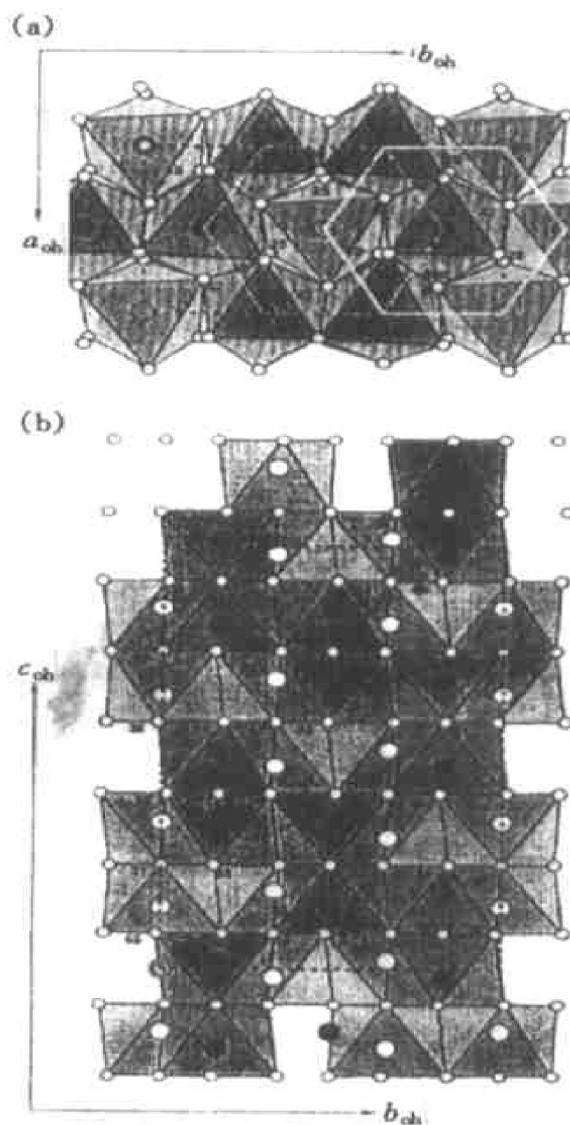


图 7 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的结构^[11]

Fig. 7 Structure of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[11]

进行两种面指数互相转换时是十分重要的。

2 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的价电子结构

由文献[12]可知, 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的六方晶胞内有 6 个分子, 原子的位置如下:

菱方中心 $(0, 0, 0; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}) +$
Al: 12 c 3
 $0, 0, z; 0, 0, \bar{z}; 0, 0, \frac{1}{2} + z; 0, 0, \frac{1}{2} - z$
O: 18 e 2
 $x, 0, \frac{1}{4}; 0, x, \frac{1}{4}; \bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{4}; \bar{x}, 0, \frac{3}{4}; 0,$
 $\bar{x}, \frac{3}{4}; x, x, \frac{3}{4}$

式中 Al: $z = 0.355$; O: $x = 0.305$ 。晶格常数 $a = 0.475\ 70\ \text{nm}$; $c = 1.298\ 87\ \text{nm}$ 。

根据“固体与分子经验电子理论”的算法, 张瑞林计算得到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的价电子结构^[12], 见表 1。

表 1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的价电子结构^[12]

Table 1 Valence electron structure of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[12]

Name of bond	I_a ¹⁾	D_E/nm ²⁾	D_T/nm ³⁾	n_a ⁴⁾
D_{nA}^{Al-O}	12	0.184 07	0.181 77	1.051 4
D_{nB}^{Al-O}	12	0.199 12	0.196 83	0.645 3
D_{nC}^{Al-O}	12	0.320 79	0.318 49	0.012 5
D_{nD}^{Al-O}	12	0.357 64	0.355 35	0.003 8
D_{nE}^{Al-O}	12	0.384 32	0.382 03	0.001 6
D_{nF}^{Al-O}	6	0.251 30	0.249 00	0.020 2
D_{nG}^{Al-O}	6	0.261 68	0.259 39	0.014 4
D_{nH}^{Al-O}	12	0.272 63	0.270 33	0.010 1
D_{nI}^{Al-O}	12	0.287 03	0.284 73	0.006 3
D_{nJ}^{Al-O}	12	0.378 61	0.276 31	0.000 3
D_{nK}^{Al-O}	6	0.395 58	0.393 39	0.000 2
D_{nL}^{Al-O}	2	0.272 76	0.270 46	0.348 5
D_{nM}^{Al-O}	6	0.280 35	0.278 05	0.272 8
D_{nN}^{Al-O}	6	0.317 93	0.315 65	0.080 6
D_{nO}^{Al-O}	6	0.349 70	0.347 40	0.028 8
D_{nP}^{Al-O}	2	0.376 67	0.374 37	0.012 0

$\beta = 0.07\ 10\ \text{nm}$; $|\Delta D| = 0.002\ 30\ \text{nm}$; $\sigma_{Al} = 6$; $\sigma_O = 1$

1) Identity bond number.
2) Experimental covalent bond distance.
3) Theoretical covalent bond distance.
4) Valence electron number.

为了便于理解和应用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的价电子结构, 根据 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶体结构及其晶胞参数, 参照图 6 绘制出图 8, 图 9, 图 10 和图 11, 图中分别示出了

每一层中的 O^{2-} 和 Al^{3+} 的坐标以及 Al—O 的实验键距、O—O 的实验键距和 Al—Al 的实验键距, 图

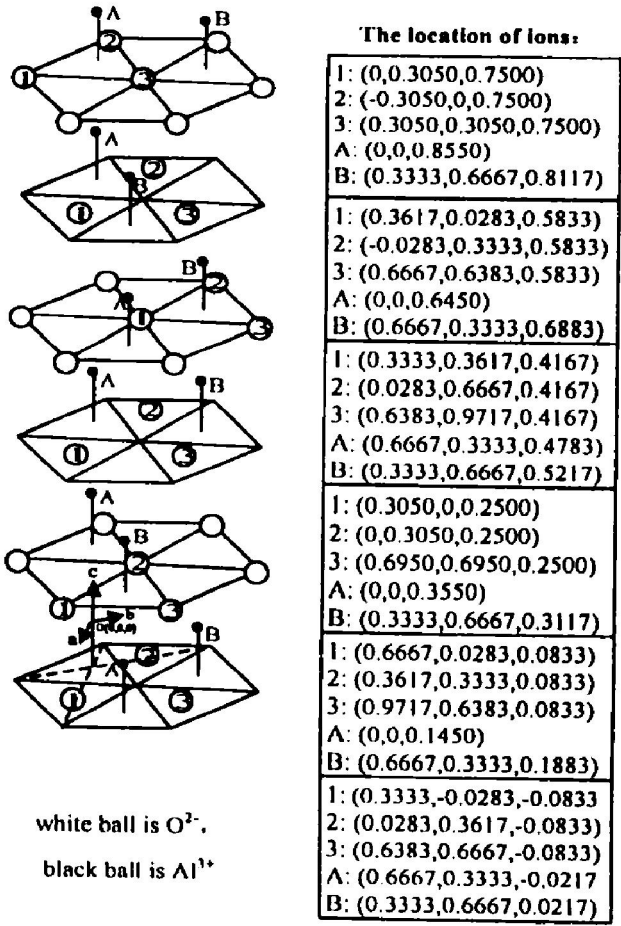


图 8 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶体结构

Fig. 8 Crystal structure of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

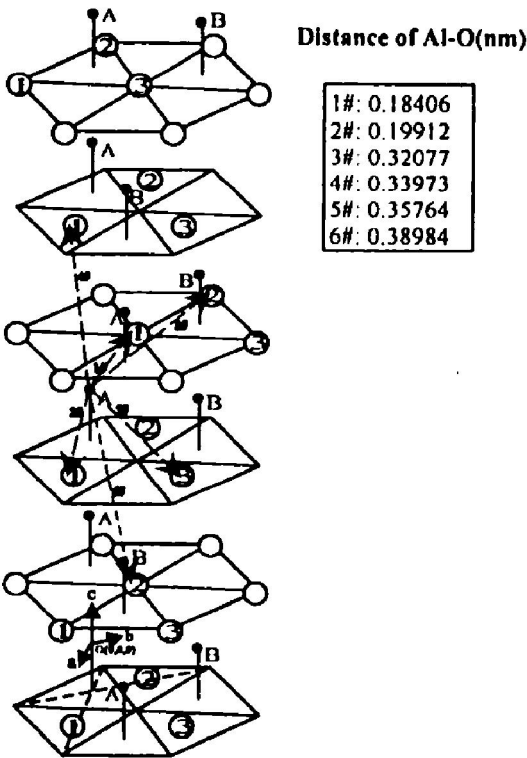


图 9 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中 Al—O 键的键长

Fig. 9 Bond distance of Al—O

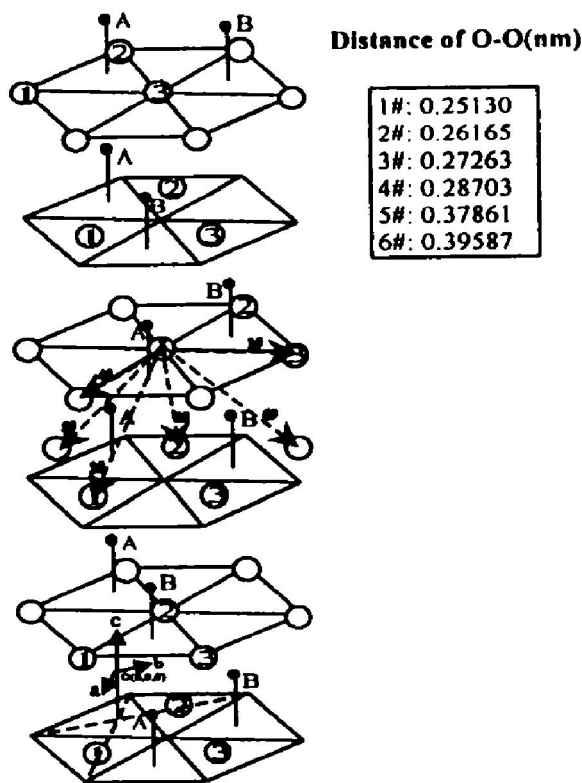
图 10 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 中 O—O 键的键长

Fig. 10 Bond distance of O—O

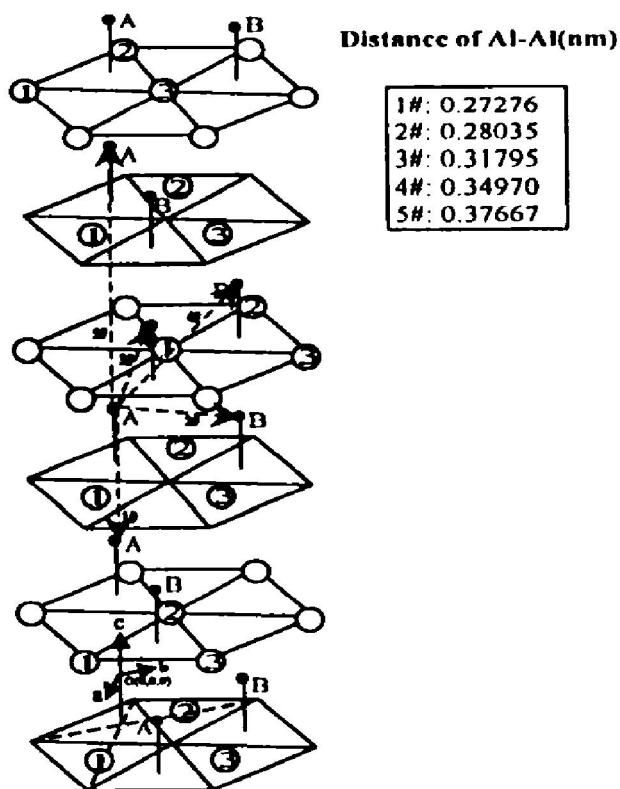
图 11 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 中 Al—Al 键的键长

Fig. 11 Bond distance of Al—Al

上还确定了坐标原点、坐标系以及各个原子的坐标。

从图 8, 图 9, 图 10 和图 11 可以看出, 有几个实验键距与表 1 稍有不同, 这可能是计算时的误差

所至, 但图中的数据是根据前面所列的晶胞参数由微机计算而得, 误差应该是很小的。

根据文献[12]的计算方法, 可以得到相似的结果, 如表 2 所示。

表 2 重新计算的 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 的价电子结构Table 2 Valence electron structure of $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ calculated renewedly

Name of bond	$I_a^{1)}$	$D_E/\text{nm}^{2)}$	$D_T/\text{nm}^{3)}$	$n_a^{4)}$
$D_{nA}^{\text{Al}-\text{O}}$	12	0.184 06	0.181 85	1.048 9
$D_{nB}^{\text{Al}-\text{O}}$	12	0.199 12	0.196 91	0.643 6
$D_{nC}^{\text{Al}-\text{O}}$	12	0.320 77	0.318 56	0.012 5
$D_{nD}^{\text{Al}-\text{O}}$	12	0.339 73	0.337 52	0.006 7
$D_{nE}^{\text{Al}-\text{O}}$	12	0.357 64	0.355 43	0.003 8
$D_{nF}^{\text{Al}-\text{O}}$	6	0.251 30	0.249 09	0.020 1
$D_{nG}^{\text{Al}-\text{O}}$	6	0.261 65	0.259 44	0.014 4
$D_{nH}^{\text{Al}-\text{O}}$	12	0.272 63	0.270 42	0.010 1
$D_{nI}^{\text{Al}-\text{O}}$	12	0.287 03	0.284 82	0.006 3
$D_{nJ}^{\text{Al}-\text{O}}$	12	0.378 61	0.376 40	0.000 3
$D_{nK}^{\text{Al}-\text{O}}$	6	0.395 87	0.393 66	0.000 2
$D_{nL}^{\text{Al}-\text{O}}$	2	0.272 76	0.270 55	0.348 0
$D_{nM}^{\text{Al}-\text{O}}$	6	0.280 35	0.278 14	0.272 1
$D_{nN}^{\text{Al}-\text{O}}$	6	0.317 95	0.315 74	0.080 4
$D_{nO}^{\text{Al}-\text{O}}$	6	0.349 70	0.347 49	0.028 7
$D_{nP}^{\text{Al}-\text{O}}$	2	0.376 67	0.374 46	0.012 0

1), 2), 3), 4) —See note in Table 1

3 结论

通过上面的分析, 对于 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 的晶体结构和价电子结构有了清楚的理解, 有助于对 Al_2O_3 陶瓷及其复合材料的研究进行理论分析与指导。特别是对于纳米尺度的材料, 更有利于揭示其内在规律性。

[REFERENCES]

- [1] 李世普. 特种陶瓷工艺学 [M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1990. 83.
LI Shǐpu. Processing of Special Ceramics [M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 1990. 83.
- [2] 田增英. 来自西方的知识——精密陶瓷及应用 [M]. 北京: 科学普及出版社, 1993. 150-154.

- TIAN Zeng-ying. Knowledge From Developed Countries — Fine Ceramics and Its Application [M]. Beijing: Science Popularization Press, 1993. 150– 154.
- [3] 孙康宁. $\text{Fe-Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷复合材料制备工艺研究 [J]. 复合材料学报, 1999, 16(4): 50.
- SUN Kang-ning. Experimental study on fabrication process of $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1999, 16(4): 50.
- [4] 马宗义, 吕毓雄. 毕敬. 原位 Al_2O_3 和 TiB_2 粒子增强 Al-Cu 合金基复合材料的制备和性能 [J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(1): 101– 105.
- MA Zhong-yi, LÜ Yu-xiong, BI Jing. Fabrication and properties of in-situ Al_2O_3 and TiB_2 particles reinforced Al-Cu alloy composites [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(1): 101– 105.
- [5] 程秀兰, 潘复生, 汤爱涛, 等. 高温反应烧结制备 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}/\text{Al}$ 原位复合材料 [J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(2): 313– 318.
- CHENG Xiulan, PAN Fursheng, TANG Aitao, et al. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}/\text{Al}$ in-situ composites prepared by high-temperature reaction sintering [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(2): 313– 318.
- [6] 郑子樵, 李益民, 梁叔全. 爆炸固结加自蔓延高温合成 $\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 梯度功能材料 [J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(4): 73– 77.
- ZHENG Ziqiao, LI Yimin, LIANG Shuquan. Functional gradient materials $\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3$ prepared by explosive compaction plus SHS method [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1996, 6(4): 73– 77.
- [7] 张孝文, 薛万荣, 杨兆雄. 固体材料结构基础 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980. 152.
- ZHANG Xiaowen, XUE Wanrong, YANG Zhaoxiong. The Basis of Structure of Solid Materials [M]. Beijing: Chinese Construction Industry Press, 1980. 152.
- [8] 机械工业部仪器仪表工业局. 刚玉晶体制造 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1985. 325– 327.
- Instrument Industry Bureau of Mechanical Industry Ministry. Manufacturing of Corundum Crystal [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1985. 325– 327.
- [9] 陆佩文. 无机材料科学基础 [M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1996. 43.
- LU Peiwen. The Basis of Inorganic Materials Science [M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 1996. 43.
- [10] 郭景坤, 等. 材料科学与技术丛书(第 11 卷)——陶瓷材料的结构与性能 [M]. 北京: 科学出版社, 1998. 9.
- [11] 陈俊彦, 王余君. 新型陶瓷——材料及其应用 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1983.
- [12] 张瑞林. 固体与分子经验电子理论 [M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 1993. 309– 311.
- ZHANG Ruilin. The Empirical Electron Theory of Solids and Molecules [M]. Changchun: Jilin Science and Technology Press, 1993. 309– 311.

Crystal structure and valence electron structure of α - Al_2O_3

TAN Xun-yan¹, WANG Xin¹, YIN Yan-sheng¹, LIU Ying-cai¹, ZHANG Jin-sheng¹, MENG Fan-qin²

- (1. The Key Laboratory of Ministry of Education for Liquid Structure and Heredity of Materials, College of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jí nan 250061, China;
2. College of Materials Science and Engineering, Jiamusi University, Jiamusi 154000, China)

[Abstract] The crystal structure of α - Al_2O_3 was discussed in detail. The rhombohedron crystal cell and the hexagonal cell of α - Al_2O_3 were analyzed with different three-dimensional illustrations, and the location of ions of both cells were analyzed in depth, by which the distances of main bonds, between O^{2-} ions and Al^{3+} ions, were determined. The valence electron structure of α - Al_2O_3 were finally calculated out by means of the “EET” (the empirical electron theory of solids and molecules) theory, and the main bonds and their distances were illustrated, which help us to observe the location of main bonds in the cell and analyze the relation of structure and properties of α - Al_2O_3 expediently.

[Key words] α - Al_2O_3 ; crystal structure; valence electron structure

(编辑 袁赛前)