

固体材料物理化学丛书

缺陷 扩散与烧结

崔国文 编著



清华大学出版社

TB 303

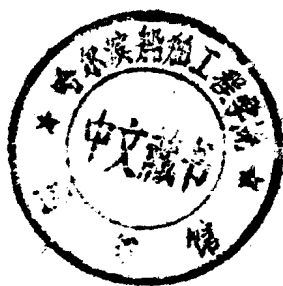
017372

095

固体材料物理化学丛书

缺陷、扩散与烧结

崔国文 编著

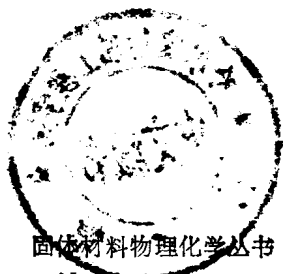


清华大学出版社

2010/05
内 容 提 要

本书是《固体材料物理化学》丛书第三册。该书系统地阐述了材料缺陷化学、扩散、固相反应与烧结的基本原理,并通过大量实例介绍了这些基本原理在无机非金属材料及其它材料的研究和生产实践中的应用。对材料的缺陷化学处理的方法、扩散系数的测定和影响因素、烧结的各种动力学模型和研究的方向等重要内容进行了较为详细的论述。书中附有一定数量的题解、习题和参考文献,并附有1979年和1980年美国麻省理工学院陶瓷学博士生资格考试题。

本书可以作为无机非金属材料专业的学生和研究生教材,其它材料科学类专业的学生和研究生也可以选用。对于从事材料研究和生产的科技人员,这也是一本合适的参考书。



固体材料物理化学丛书

缺陷、扩散与烧结

崔国文 编著

☆

清华大学出版社出版

北京 清华园

北京京辉印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行

☆

开本: 850×1168 1/32 印张: 7.25 字数: 190 千字

1990年11月第1版 1990年11月第1次印刷

印数: 0001~3000

ISBN 7-302-00689-X/O·105

定价: 2.00 元

前 言

固体材料物理化学是材料科学的重要理论基础。

材料科学是涉及各个科技领域的学科。近二十年来，电子工业、空间技术、能源技术及信息技术等的飞速发展，对材料的各种性能提出了许多新要求，也促进了对材料的进一步研究。原有材料的改性和新材料的开发又促进了各学科的发展与各部门的技术进步。材料研究的进展有时能起到划时代的作用，例如作为高压钠灯心脏的透明氧化铝陶瓷灯管的研制成功使人类所使用的电光源从第二代跨入第三代；氮化硅陶瓷刀具的研制和应用正在使机械加工工业中的刀具发生重大的变革；各国竞相研制的超导材料将使人类发动一次新的工业革命；等等。

本书力图用物理化学的理论来阐明固体材料形成过程的本质，为生产、研究和开发新材料提供理论依据。在本书编写的过程中，注意理论联系实际，阐述了如何应用所介绍的理论来解决生产实际问题。本书反映了国内外最近的研究动态和作者所在单位的研究成果。每章均附有题解举例和习题，以帮助读者消化和掌握所学的知识。为了便于读者查考，章末均附有参考文献。

本丛书分为《相图与相变》、《表面与界面》及《缺陷、扩散与烧结》三册出版。每册相对独立，便于读者选用。每册都附有美国麻省理工学院陶瓷学专业博士生资格考试题（第一册附1975年和1976年的考试题、第二册附1977年和1978年的考试题、第三册附1979年和1980年的考试题）。

本书以清华大学无机非金属材料专业固体材料物理化学课程的讲稿为基础，其主要内容曾在有关大学、研究单位和工厂讲授多次。本书可以作为无机非金属材料专业的学生或研究生的教材

或参考书，其它材料类专业的师生也可以选用。本书对从事材料研究和生产的工程技术人员也有参考价值。

全书由清华大学张孝文教授审阅，在此谨致谢意。

由于作者水平所限，书中难免会有错误和不妥之处，敬请读者批评和指正。

作者 于清华 四

目 录

绪 论	1
参考文献	2
第一章 材料缺陷化学	3
1-1 缺陷化学基础	3
1-2 材料缺陷化学处理方法	6
1-3 与缺陷相关的物理性质	19
1-4 缺陷化学研究实例	25
题解举例	33
参考文献	38
习题	39
第二章 扩散与传质	42
2-1 扩散定律	43
2-2 扩散系数及其测定	53
2-3 温度、气氛与掺杂对扩散的影响	70
2-4 固体氧化物中的扩散	78
2-5 短路扩散	86
题解举例	90
参考文献	94
习题	95
第三章 固相反应	98
3-1 固相反应概论	99
3-2 离子晶体的固相反应	103
3-3 有气相或液相参与的固相反应	118

3-4 固相反应的某些研究实例	126
题解举例	134
参考文献	139
习题	140
第四章 烧结	143
4-1 烧结概论	143
4-2 固态烧结的初期模型	145
4-3 烧结时的晶粒生长	155
4-4 固态烧结的中后期模型	163
4-5 具有液相的烧结	168
4-6 热压烧结	175
4-7 烧结热力学	182
4-8 烧结研究的某些方向	188
题解举例	197
参考文献	201
习题	204
附录 I 1979 年 MIT 陶瓷专业 Ph.D 资格考试试题	206
附录 I 1980 年 MIT 陶瓷专业 Ph.D 资格考试试题	219

绪 论

关于无机非金属材料与金属材料的烧结实践，已有数千年的文字记载了；然而对其科学的理解与十分有效的控制仍处在不太成熟的阶段。自从 Kuczynski^[1]开创烧结理论研究以来，不少材料科技工作者先后展开了关于烧结理论与实践的研究。在这不太长的30余年内，各种烧结模型相继提出，如关于固态烧结初期晶格扩散模型^[1-9]、固态烧结初期表面扩散模型^[1,8-9]，固态烧结中后期模型^[10]、有液相参与烧结的模型^[11-13]、热压烧结模型^[14-16]，等等。这对于定性理解烧结的推动力、可能的烧结机理是很有意义的。但是烧结机理往往是比较复杂的，多种因素交织在一起，致使材料显微组织演变的原因难以确定。因此，迄今为止的烧结模型用于定量地描绘各种复杂的烧结过程与机理是困难的。针对所面临的困难，各国材料科技工作者在已有的简化烧结模型的基础上，开展了对烧结过程与机理的综合性研究。近10年来，提出了烧结图、烧结动力学与显微组织演变互相关联的研究方法^[20-22]；提出了应用缺陷化学原理来研究外加剂、杂质等作用的方法^[23,24]；还提出了应用计算机模拟烧结过程的方法^[25,26]，等等。这些方法使人们对烧结机理与实践的认识大大深化了，并为获取具有理想性能的材料而应确定的合理烧结工艺创造了科学的根据。

材料的烧结过程本质上是原子或离子等质点及其缺陷迁移（扩散）的过程；因此，要真正理解烧结行为离不开缺陷与扩散的知识。本书将在详细阐述缺陷与扩散知识的基础上，深入讨论上述关于烧结的各类问题。这些知识无论对于材料科学家还是材料工程师都是十分必要的。

参 考 文 献

- [1] G.C.Kuczynski, Trans. AIME, 185, 169 (1949).
- [2] W.D. Kingery and M. Berg, J. Appl. Phys., 26(10), 1205 (1955).
- [3] R.L. Coble, J. Amer. Ceram. Soc., 41(2), 55(1958).
- [4] D.L. Johnson, J. Appl. Phys., 40(1), 192(1969).
- [5] R.L. Eadie et al., Acta Met., 22, 1185(1979).
- [6] F.A. Nichols and W.W. Mullins, J. Appl. Phys., 36(6), 1826(1965).
- [7] J.G.R. Rockland, Acta Met, 14, 1273(1966).
- [8] R.M. German and J.F. Lathrop, J. Mater. Sci., 13, 921 (1978).
- [9] W.S. Coblenz et al., in 《Sintering Processes》, Ed. by G.C. Kuczynski, pp. 141—157(1980).
- [10] R.L. Coble, J. Appl. Phys., 32(5), 757(1961), 32(5), 793 (1961).
- [11] J.K. Mackenzie and R. Shuttleworth, Proc. Phys. Soc., London, B(62), 833(1949).
- [12] W.D. Kingery, J. Appl. Phys., 30, 301(1959).
- [13] M. Sprissler et al., in 《Contemporary Inorganic Materials》, Ed. by G. Petzow et al., pp. 50—54(1978).
- [14] T. Varilos et al., J. Amer. Ceram. Soc., 46, 493 (1963).
- [15] R.C. Rossi et al., ibid, 48, 558(1965).
- [16] R.A. Wolfe, Bull. Amer. Ceram. Soc., 40, 469(1967).
- [17] R.L. Coble, J. Appl. Phys., 41(12), 4798(1970).
- [18] D.S. Wilkinson et al., Acta Met., 23(11), 1277(1975).
- [19] F.N. Rhines, Met. Trans., A(8A), 127(1977).
- [20] M.F. Ashby, Acta Met., 22, 275(1974).
- [21] T.G. Langdon et al., J. Mater. Sci., 11, 317(1976).
- [22] F.M.A. Carpay, J. Amer. Ceram. Soc., 60, 82(1977).
- [23] W.R. Rao et al., ibid, 56, 588(1973).
- [24] B.V. Dutt and F.A. Kröger, ibid, 58, 474(1975).
- [25] G. Tomandl, 《Science of Ceramics》, Vol. 9, Ed. by K.J. de Vries, pp. 158—167(1977).
- [26] T.M. Hare, 《Sintering Processes》, Ed. by G.C. Kuczynski, pp. 77—93(1980).

第一章 材料缺陷化学

从原则上讲, 固体材料在高温时能正常烧结的基本条件是材料内具有一定的缺陷机构与缺陷浓度; 而经过烧结的固体材料所具有的各种性能都是由它们的特定结构与显微组织(包括缺陷机构与缺陷浓度)所决定的。材料缺陷化学理论正是用来讨论这些基本问题的, 它对于固体材料烧结工艺的控制及最终性能的控制具有重要的意义。

缺陷化学的基础是在 30 年代由 J.Frenkel、W.Schottky 与 C.Wagner 等创立的, 到 50 年代末与 60 年代初, Kröger 与 Vink^[1,2]使缺陷化学理论得到了可观的进展。近 20 年来, 这一理论在材料科学领域内的成功应用促使它进一步地向前发展^[3]。

1-1 缺陷化学基础

固体材料中可能存在各种缺陷。有一种缺陷类型称为点缺陷, 它包括 Frenkel 缺陷(具有等浓度的晶格空位与填隙原子的缺陷)、Schottky 缺陷(阴离子与阳离子空位同时产生的缺陷)、自由电子与电子空穴、声子与激子等。另一种缺陷类型称为线缺陷, 如刃型位错及螺型位错等。还有一种缺陷类型称为面缺陷, 如表面、相界、晶界与堆垛层错等。此外, 还有体缺陷, 如空洞、夹杂物等。缺陷化学所研究的对象是点缺陷(不包括对声子与激子的研究)。

为了表征各种点缺陷, 曾采用过 13 套缺陷化学符号。实际使用结果表明, Kröger-Vink 的缺陷符号^[1]使用最方便、最清楚。

现在该套符号已经成为国际上通用的符号。对化合物 $M^{2+}X^{2-}$ 而言, 各种点缺陷的 Kröger-Vink 符号如表 1-1 所示。

表 1-1 Kröger-Vink 缺陷符号(以 $M^{2+}X^{2-}$ 为例)

缺陷的类型	缺陷符号	缺陷的类型	缺陷符号
间隙阳离子	M_i^+	X^{2-} 在正常格点上	X_X^x
间隙阴离子	X_i^-	自由电子	e'
阳离子空位	V_M^+	电子空穴	h^+
阴离子空位	V_X^-	F^{2+} 在 M^{2+} 的亚晶格上	F_M^+
间隙金属原子	M_i^x	F^+ 在 M^{2+} 的亚晶格上	F_M^+
间隙非金属原子	X_i^x	F^{2+} 在 M^{2+} 的亚晶格上	F_M^x
金属原子空位	V_M^x	错位原子	M_X^x, X_M^x
非金属原子空位	V_X^x	缔合中心	$(V_M V_X)^x$
M^{2+} 在正常格点上	M_M^x	无缺陷态	0

缺陷的相互作用可以应用缺陷反应方程式来表示, 书写时应遵守下列三条规则: ①方程式的两边应具有相同的有效电荷; ②方程式的两边应保持物质质量的守恒; ③M 的格点数与 X 的格点数应保持正确的比例。基本的缺陷反应方程式有如下数种:

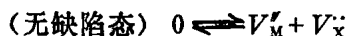
- (1) 具有 Frenkel 缺陷的化学计量化合物 $M^{2+}X^{2-}$:



- (2) 具有反 Frenkel 缺陷的化学计量化合物 $M^{2+}X^{2-}$:



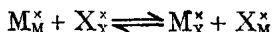
- (3) 具有 Schottky 缺陷的化学计量化合物 $M^{2+}X^{2-}$:



- (4) 具有反 Schottky 缺陷的化学计量化合物 $M^{2+}X^{2-}$:



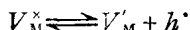
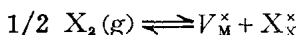
- (5) 具有反结构缺陷的化学计量化合物 $M^{2+}X^{2-}$:



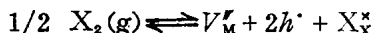
只有当 M 与 X 的尺寸相近、电负性差值较小时, 才有可能形成反

结构缺陷，如在金属间化合物 Bi_2Te_3 、 Mg_2Sn 中及在尖晶石型铁氧体材料 AB_2O_4 中的 A 位与 B 位。

(6) 非化学计量化合物 M_{1-y}X (阳离子缺位) :

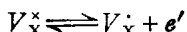
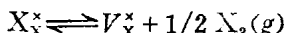


如缺陷反应按上列过程充分地进行，则有

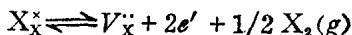


如果固体材料内导通电流的载流子主要为 $h^{\cdot}$ ，则这类材料可以称为 p 型半导体材料，例如 Ni_{1-y}O 、 Fe_{1-y}O 、 Co_{1-y}O 、 Mn_{1-y}O 、 Cu_{1-y}O 等在一一定的烧结条件下均可以制成 p 型半导体材料。

(7) 非化学计量化合物 MX_{1-y} (阴离子缺位) :

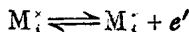
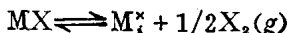


如果缺陷反应按上述过程充分地进行，则有

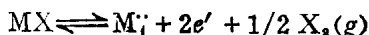


如果固体材料导通电流的载流子主要为 e' ，则这类材料称为 n 型半导体材料，例如 TiO_{2-y} 、 ZrO_{2-y} 、 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-y}$ 、 CeO_{2-y} 、 WO_{2-y} 等在一一定的烧结条件下均可以制成 n 型半导体材料。

(8) 非化学计量化合物 M_{1+y}X (阳离子间隙) :

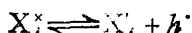
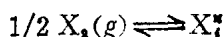


如果缺陷反应按上述过程充分地进行，则有



可见， M_{1+y}X 在一一定的烧结条件下亦可以制成 n 型半导体材料。例如 Zn_{1+y}O 在一一定的烧结条件下可以制成理想的半导体气敏材料。

(9) 非化学计量化合物 MX_{1+y} (阴离子间隙) :



如果缺陷反应按上述过程充分地进行，则有



可见， MX_{1+y} 在一定的烧结条件下可以制成 p 型半导体材料。例如 UO_{2+y} 等属于这种类型。

对于每一个缺陷反应均可以按照质量作用定律写出平衡常数的表达式。通常以 $[]$ 表示某缺陷的浓度，其中 $[e']$ 可以简记为 n 、 $[h^\cdot]$ 可以简记为 p 。在分析材料中缺陷机构与缺陷浓度受外部条件（例如气氛、温度、掺杂、辐照等）影响时，除以上知识外还要应用更深入的知识。

1-2 材料缺陷化学处理方法

在对某材料进行缺陷化学研究时，需要应用全部缺陷化学的基本知识以及有关的实验数据。下面以某些典型材料为例，说明材料缺陷化学的一般处理方法。

一、具有空位的固体 M 的缺陷反应及其平衡常数

具有空位的固体 M 在一定的温度下所存在的各种缺陷反应及其平衡常数 K 的表达式如下所示：

$$0 \rightleftharpoons e' + h^\cdot, K_i = np \quad (1-1)$$

$$0 \rightleftharpoons V_M^*, K_v = [V_M^*] \quad (1-2)$$

$$V_M^* \rightleftharpoons V_M' + h^\cdot, K_2 = p[V_M'] = K_v K_1' \quad (1-3)$$

$$V_M' \rightleftharpoons V_M'' + h^\cdot, K_3 = p[V_M'']/[V_M'] \quad (1-4)$$

$$F(g) \rightleftharpoons F_M^*, K_F = [F_M^*]/p_F \quad (1-5)$$

$$F_M^* \rightleftharpoons F_M' + e', K_f = \frac{n[F_M']}{[F_M^*]} = \frac{n[F_M']}{K_F p_F} \quad (1-6)$$

$$n + [V_M'] + 2[V_M''] = p + [F_M'], \text{电中性条件} \quad (1-7)$$

上列式中, n 与 p 分别表示电子与空穴的浓度。对上列的方程组采用 Brouwer⁽⁴⁾近似法处理, 以表征各种缺陷浓度随气氛—— $F(g)$ 的分压 p_F 变化的特点。这种方法的基本特点为: 在不同范围的 $F(g)$ 分压区, 选择占优势的荷负电及荷正电的缺陷浓度项各一项, 构成近似的电中性条件, 以求出各缺陷浓度项与 $F(g)$ 分压的关系。本例可以讨论如下:

第 I 区, 假定 $F(g)$ 的分压 p_F 很低。此时对于荷正电类的缺陷浓度作一比较, $[F_M^*]$ 相对地较小, 而 p (即 $[h^*]$) 相对地较大, 后者的禁带宽度较前者的溶解热为小。由式 (1-3) 与式 (1-4) 可得 $[V_M'] = K_2 p^{-1}$ 与 $[V_M''] = K_2 K_3 p^{-2}$, 鉴于 p 相对地较大, 则 $[V_M']$ 与 $[V_M'']$ 相对地就较小了, 荷负电的缺陷浓度项以 n 为较大。因此, 电中性条件式 (1-7) 可以近似写作

$$n \approx p \quad (1-8)$$

将式 (1-8) 代入式 (1-1), 可以得到

$$K_i = n^2 = p^2$$

$$\text{即} \quad n = p = K_i^{1/2} \quad (1-9)$$

由式 (1-3) 与式 (1-9) 可以得到

$$K_2 = p[V_M'] = K_i^{1/2}[V_M']$$

$$\text{即} \quad [V_M'] = K_2 K_i^{-1/2} \quad (1-10)$$

由式 (1-4)、式 (1-9) 与式 (1-10) 可以得到

$$[V_M''] = K_2 K_3 K_i^{-1} \quad (1-11)$$

由式 (1-5) 可以得到

$$[F_M^*] = K_F p_F \quad (1-12)$$

由式 (1-6) 与式 (1-9) 可以得到

$$[F_M^*] = K_i K_i^{-1/2} K_F p_F \quad (1-13)$$

第 II 区, 假定 $F(g)$ 的分压有所增大。由第 I 区过渡到第 II 区后, $[F_M^*]$ 就相应地增大, 而 p 则相对地减小, 出现了 $[F_M^*]$ 在荷正电类的缺陷浓度项中占据优势的情形。对于荷负电类的缺陷浓度项分别有 $n = K_i p^{-1}$ 、 $[V_M'] = K_2 p^{-1}$ 及 $[V_M''] = K_2 K_3 p^{-2}$ 。假定 $K_i >$

K_2 、 K_3 ，则荷负电的缺陷浓度项仍以 n 为较大。于是，电中性条件式 (1-7) 可以近似写作

$$n \approx [F_M^-] \quad (1-14)$$

由式 (1-6) 与式 (1-14) 可以得到

$$n = [F_M^-] = K_f^{1/2} (K_F \phi_F)^{1/2} \quad (1-15)$$

由式 (1-5) 可以得到

$$[F_M^{\bullet}] = K_F \phi_F \quad (1-16)$$

由式 (1-1) 与式 (1-15) 可以得到

$$\phi = K_i K_f^{-1/2} (K_F \phi_F)^{-1/2} \quad (1-17)$$

由式 (1-3) 与式 (1-17) 可以得到

$$[V_M'] = K_2 K_i^{-1} K_f^{1/2} (K_F \phi_F)^{1/2} \quad (1-18)$$

由式 (1-4)、式 (1-17) 与式 (1-18) 可以得到

$$[V_M''] = K_2 K_3 K_i^{-2} K_f (K_F \phi_F) \quad (1-19)$$

第Ⅱ区，假定 $F(g)$ 的分压很高。此时对于荷正电类的缺陷浓度项，出现了 $[F_M^-]$ 很大的情形，而 ϕ 却相对地很低。对于荷负电类的缺陷浓度项，便出现了 $[V_M'']$ 占优势的情形。因此，电中性条件式 (1-7) 可以近似写作

$$2[V_M''] \approx [F_M^-] \quad (1-20)$$

由式 (1-1)、式 (1-3)、式 (1-4) 与式 (1-6) 可以得到

$$[V_M''] = K_2 K_3 K_i^{-2} n^2 \quad (1-21)$$

$$n = K_f [F_M^-]^{-1} K_F \phi_F \quad (1-22)$$

由上列三个式子可以求得

$$[V_M''] = \left(\frac{1}{4} K_2 K_3 K_i^{-2} K_f^2 \right)^{1/3} (K_F \phi_F)^{1/3} \quad (1-23)$$

简记为 $[V_M''] = K_C (K_F \phi_F)^{2/3}$

$$[F_M^-] = 2 K_C (K_F \phi_F)^{2/3} \quad (1-24)$$

$$\left. \begin{aligned} n &= K_f (2 K_C)^{-1} (K_F \phi_F)^{1/3} \\ n &= K_n (K_F \phi_F)^{1/3} \end{aligned} \right\} \quad (1-25)$$

由式 (1-1) 与式 (1-25) 可以得到

$$p = K_i K_T^{-1} (K_F p_F)^{-1/2} \quad (1-26)$$

由式 (1-4)、式 (1-23) 与式 (1-26) 可以得到

$$[V_M] = K_i (K_s K_n)^{-1} K_O (K_F p_F)^{1/2} \quad (1-27)$$

将以上所求得各个缺陷浓度项与 $F(g)$ 分压的对数关系式以图 1-1 来表示。这类图通常可以称为 Brouwer 图。

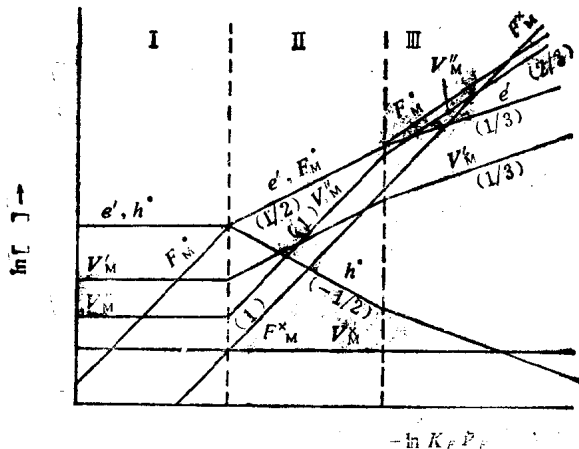
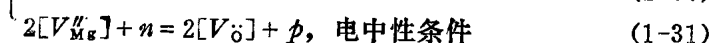
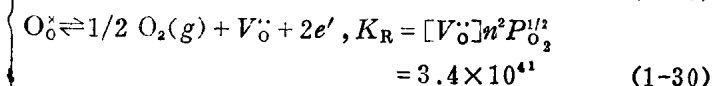
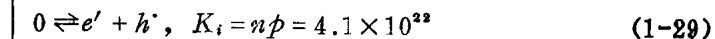
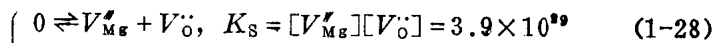


图 1-1 具有空位的固体 M 处于 $F(g)$ 中的 Brouwer 图

二、MgO 材料在高温时的缺陷化学处理

在高温时, MgO 材料是典型的具有 Schottky 缺陷 V_{Mg}'' 与 $V_O^\bullet$ 的化学计量化合物。在 2000℃ 时, 纯 MgO 材料具有如下的缺陷反应与平衡常数^[6]:



仍然采用 Brouwer 近似法来讨论各种缺陷浓度随外部条件——氧分压变化的特点。

第 I 区, 假定为低氧分压 P_{O_2} 区, 此时材料中 $[V_{O}^{\bullet}]$ 相对地较大, 而 $[V_{M}^{\bullet}]$ 相对地较小。因此电中性条件式 (1-31) 可以近似写作

$$n \approx 2[V_{O}^{\bullet}] \quad (1-31a)$$

将上式代入式 (1-30) 后, 可以得到

$$[V_{O}^{\bullet}] = \left(\frac{1}{4} K_R \right)^{1/3} P_{O_2}^{-1/6} \quad (1-32)$$

再将上式代入式 (1-31a) 可以得到

$$n = 2 \left(\frac{1}{4} K_R \right)^{1/3} P_{O_2}^{-1/6} \quad (1-33)$$

将式 (1-32) 代入式 (1-28) 可以得到

$$[V_{M}^{\bullet}] = K_S \left(\frac{1}{4} K_R \right)^{-1/3} P_{O_2}^{1/6} \quad (1-34)$$

将式 (1-33) 代入式 (1-29) 可以得到

$$p = \frac{1}{2} K_i \left(\frac{1}{4} K_R \right)^{-1/3} P_{O_2}^{1/6} \quad (1-35)$$

第 II 区, 假定为适度的氧分压 P_{O_2} 区, 此时材料中 $[V_{O}^{\bullet}]$ 与 $[V_{M}^{\bullet}]$ 相当。因为 Schottky 缺陷生成能较禁带宽度为小, 即 $K_S > K_i$, 所以电中性条件式 (1-31) 可以近似写作

$$[V_{O}^{\bullet}] \approx [V_{M}^{\bullet}] \quad (1-31b)$$

将上式代入式 (1-28) 可以得到

$$[V_{O}^{\bullet}] = [V_{M}^{\bullet}] = K_S^{1/2} \quad (1-36)$$

将上式代入式 (1-30) 可以得到

$$n = K_R^{1/2} K_S^{-1/4} P_{O_2}^{1/4} \quad (1-37)$$

将上式代入式 (1-29) 可以得到

$$p = K_i K_R^{-1/2} K_S^{1/4} P_{O_2}^{1/4} \quad (1-38)$$

第 III 区, 假定为高氧分压 P_{O_2} 区, 此时材料中 $[V_{M}^{\bullet}]$ 相对地较大, 而 $[V_{O}^{\bullet}]$ 相对地较小。因此电中性条件式 (1-31) 可以近似写作

$$2[V_{M}^{\bullet}] \approx p \quad (1-31c)$$