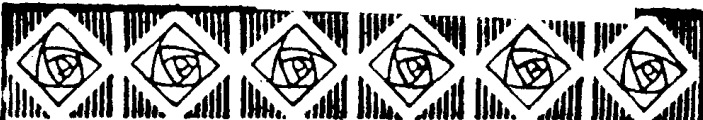


材料科学及测试技术丛书

无机材料化学

田顺宝 林祖纘 编著
祝炳和 王本民

科学出版社



材料科学及测试技术丛书

无机材料化学

田顺宝 林祖纮 编著
祝炳权 ~~王本星~~

科学出版社

1993



(京)新登字 092 号

内 容 简 介

无机材料化学是在晶体化学与结构化学的基础上发展起来的一门新兴学科。本书从无机材料化学的机理出发,阐明材料的化学组成、结构、缺陷与性能间的内在联系,从而为探索新材料指出方向。

本书共五章,第一章介绍缺陷化学,研究缺陷的存在对化学反应和化学平衡所产生的影响;第二章论述固体中的扩散,阐明各种扩散机理和扩散模型;第三章介绍固体中的离子迁移,列举各种离子导体及其结构类型;第四章介绍铁电体的材料化学,列举各种结构的铁电相,并讨论影响铁电性的各种因素;第五章对如何探索无机新材料提出一些设想并举例予以说明。

本书可供高等院校无机材料专业的师生和从事无机材料研究、生产的科技人员阅读。

材料科学及测试技术丛书

无机材料化学

田顺宝 林祖纘 编著
祝炳和 王本民

责任编辑·童安齐 黄岁新

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1993 年 12 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1993 年 12 月第一次印刷 印张: 5 3/8

印数: 1—1 400 字数: 116 000

ISBN 7-03-003707-3/Q·16

定价: 6.60 元

材料科学及测试技术丛书

编辑委员会

主 编: 严东生

副 主 编: 柯 俊 颜鸣皋

编辑委员: 冯 端 刘嘉禾 孙珍宝 师昌绪
许顺生 肖纪美 沈华生 李恒德
吴人洁 范 棠 柯 成 徐祖耀
钱人元 殷之文 郭可信 郭慕孙
章守华 葛庭燧 程继健

材料科学及测试技术丛书

出版说明

材料科学是现代科学技术的基础，是属于全局性的重要科学技术领域。由于许多材料的局限性会影响国民经济和国防现代化的进程，因此，为了提高我国材料科研工作的理论水平和材料生产的技术水平，为各个部门提供充足和优质的材料，我们出版了这套材料科学及测试技术丛书。本丛书分为材料科学与测试技术两部分。材料科学部分主要介绍金属、非金属及其他新型材料的研究成果、原理与理论；测试技术部分主要介绍上述材料的微观组织与结构及其观测技术，也介绍有关性能测试和过程机理。我们力求本丛书能反映我国材料科学研究工作者和材料工程技术人员的实践经验与成就，以及他们在发展材料科学与技术方面的见解，同时也反映国外的最新经验和成果。读者对象为从事材料科学的科研工作者和从事材料测试的工程技术人员以及高等院校的有关专业师生。

我们不仅期望本丛书能对我国的材料科学与技术的发展起到一定的推动作用，并且希望它对材料科学与技术领域内的科技工作者有所启发，从而进一步写出反映我国科学技术水平和发展方向的专著，以满足广大读者的需要。

材料科学及测试技术
丛书编辑委员会

• iii •

材料科学及测试技术丛书

(已出版部分)

金属材料热力学	徐祖耀著
电子衍射图在晶体学中的应用	郭可信等编著
马氏体相变与马氏体	徐祖耀著
现代功能材料导论	温树林编著
钢中的非金属夹杂物	李代钟编著
高分辨电子显微学在固体科学 中的应用	郭可信等主编
X 射线衍射学进展	许顺生主编
金属的超塑性	何景素等编著
高空间分辨分析电子显微学	朱静等编著
陶瓷材料的力学性能	张清纯编著
金属高温疲劳	何晋瑞主编
材料结构科学 上册	温树林编著
材料结构科学 下册	温树林编著
固体材料界面研究的物理基础	闻立时编著
贝氏体相变与贝氏体	徐祖耀等著
高温测量原理与应用	朱麟章编著

前 言

本书是中国科学院上海硅酸盐研究所研究生用的试用教材,通过几次试用,效果良好。对于来自各专业的研究生,在进入无机材料研究之前接受较为广泛的、基础性的无机材料化学理论知识,是十分必要的。

无机材料化学是在晶体化学与结构化学的基础上发展起来的一门新兴学科。本书从无机材料化学的机理出发,阐明材料的化学组成、结构、缺陷与性能之间的内在联系,从而为探索新材料指出方向。书中内容包括缺陷化学、固体中的离子迁移、扩散及铁电体的材料化学等。最后,本书对如何探索新材料提出了一些设想,并举例予以说明。

在编写本书期间,得到上海硅酸盐研究所有关领导的支持和关怀。严东生和张克对本书进行了审阅,并提出了宝贵的修改意见,从而使本书内容得到充实、精练和完善。在本书即将出版之际,在此向他们表示深切的谢意。

本书第一章由田顺宝编写,第二章和第三章由林祖纘编写,第四章由祝炳和编写,第五章由王本民编写。无机材料化学是一门比较新的学科,国内尚无这方面的专著。笔者们尝试写了本书,如有错误或不当之处,恳请学术界同仁和广大读者批评指正。

目 录

前言

第一章 缺陷化学	1
1.1 关于缺陷化学	1
1.2 缺陷的概念	2
1.3 亚晶格及亚晶格概念的扩展	4
1.4 点缺陷和点缺陷符号	6
1.5 本征缺陷(热缺陷)	8
1.6 杂质或掺杂剂引入的非本征缺陷	13
1.7 非化学计量化合物	18
1.8 有序-无序转变	24
1.9 缺陷反应的化学平衡	27
1.10 点缺陷的复合	32
1.11 色心	38
参考文献	43
第二章 固体中的扩散	44
2.1 扩散是一个热活化过程	44
2.2 扩散机理	45
2.3 扩散的数学表达式	47
2.4 固体中的扩散模型	52
2.5 相关系数	56
2.6 扩散和离子电导	57
参考文献	62
第三章 固体中的离子迁移	63
3.1 快离子导体的电性特征	63
3.2 快离子导体的结构特征	65

3.3 影响离子迁移的因素	68
3.4 快离子导体的人工合成	76
3.5 几种典型的结构类型	79
参考文献	93
第四章 铁电体的材料化学	94
4.1 关于铁电体的材料化学	94
4.2 铁电体的一般介绍	95
4.3 钙钛矿结构铁电体的代表——钛酸钡	101
4.4 准同型相界问题	106
4.5 铁电陶瓷的杂质及缺陷	119
4.6 扩散相变铁电体和 B 位无序	133
参考文献	137
第五章 无机材料化学与新材料探索	138
参考文献	147
附录	148
一 元素的电子构型	148
二 32 个点群	153
三 晶体结构与电光效应	154
四 离子半径 ($\text{\AA}$)	156
五 外层电子为 $3d$ 的着色离子	157
六 外层电子为 $4f$ 的着色离子	157
七 Madelung 常数 A	158
八 Born 指数 n	158
九 外层电子为 $3d$ 的元素熔点	158
十 外层电子为 $4d$ 的元素熔点	158
十一 外层电子为 $5d$ 的元素熔点	159
十二 纯 LiNbO_3 的折射率	159
十三 碱土金属离子的极化率与其氧化物的折射率	159

第一章 缺陷化学

1.1 关于缺陷化学

缺陷化学是无机材料化学的一个重要组成部分。无机材料的许多性质,如光学性质、电学性质、磁学性质、力学性质等都和固体物质的结构,特别是缺陷结构有着密切的关系。我们所使用的各种材料,如半导体材料、光导材料、发光材料、热电材料、热敏材料等都和精密的非化学计量缺陷有关。控制缺陷浓度就能控制材料的性质。

在无机非金属材料的研制过程中常用到固相反应,它也和缺陷有着密切的关系。实际上,完整的晶体是没有反应活性的,如果这种完整性不被破坏,也就谈不上固态化学了。在固相反应的某些阶段,如果没有缺陷的存在和缺陷的移动,也就没有固态反应过程。烧结等许多高温物理化学过程也与晶体缺陷密切相关。

矿物冶炼成金属和化合物的过程,金属的腐蚀过程也都和缺陷有关。通过反缺陷作用可以控制金属的腐蚀。

第三章将要介绍的离子导体,其导电过程也是通过缺陷的移动来实现的。缺陷的性质和缺陷之间的相互作用直接影响到离子导电性,所以有些场合我们必须尽量地避免出现晶体缺陷;在另一些场合,我们则人为地制造一些缺陷,以改变材料的性能。

目前正在兴起一个利用固体中点缺陷的新技术。许多具有特殊性质的材料的设计和制成是通过对其中的点缺陷的测

量和控制来实现的。

缺陷有许多种,下面就介绍各种缺陷。

1.2 缺陷的概念

我们从结晶化学知道,理想晶体的结构具有完整的周期性.一个理想的晶体由在三维空间周期性重复的单胞来表示.相对于一个格点作为原点的任何格点的位置是:

$$r = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad (1-1)$$

式中 n_1, n_2, n_3 是整数, a_1, a_2, a_3 为基矢,代表原胞的三个边。

但这种理想晶体只能在绝对零度、纯物质和与环境无交换作用的系统中存在,实际晶体往往是不完全的。首先,原子是围绕平衡位置振动的;其次,晶体含有结构缺陷,也就是它将局部地或多或少地偏离于理想的周期构造。这些偏离被称为晶体的缺陷或不完整性。

1.2.1 按缺陷来源进行分类

(1) 热缺陷。

在高于绝对温度零度时,晶格粒子(原子或离子)的热运动导致生成点缺陷,缺陷浓度与缺陷的形成能有关。缺陷形成能愈低,则缺陷浓度愈大。

(2) 掺杂缺陷。

由于存在杂质或掺杂剂,当形成固溶体时,造成晶格结点上分布粒子的差异.缺陷浓度与杂质或掺杂剂浓度有关。

(3) 与环境介质交换所引起的缺陷。

在环境介质作用下,晶格原子逸出晶格或吸收过量原子进入晶格,离子晶格则伴生相应的电离化作用。

(4) 外部作用。

机械力、辐射损伤可造成晶体缺陷,外电场或外磁场等外部作用也可能引入缺陷。

1.2.2 按几何构形进行分类

(1) 零维缺陷——点缺陷。

1) 原子性缺陷。

空位——正常晶格格点上失去了原子或离子。

间隙原子或离子——填充在正常晶格原子或离子之间的额外原子或离子。

错位原子——一种类型的原子或离子处在正常情况下应该处在为另一种原子或离子所占据的位置上。

外来原子——不是固体的固有晶格粒子。它们可以处在间隙位置,也可以取代正常晶格中的固有粒子。

2) 电子性缺陷。

电子——原子的最外层电子或价电子。一般是指可运动的导电电子。

空穴——原子缺少或失去了外层电子而形成的。一般认为是可以运动的荷电物种。

以上点缺陷的显著特征在于它们的种类和浓度一般都与体系的平衡态性质有关。另外,还有一些类似点缺陷的不完善性仅在晶体中存在较短时间,与晶体并不呈热力学平衡,例如光子 (photons)、荷电辐射或粒子以及中性高能粒子等等,可通称为“暂态”点缺陷。这些暂态不完善性既可以由外部引入,也可以来自于固体内部。例如,作为缺陷相互作用的产物或激发态的蜕变,包括电子性的或原子核的蜕变形成的产物。

此外,点缺陷还可以互相缔合形成不同的构型,具有不同的性质。这是因为简单缺陷的构形不一定是最稳定的结

构。例如，紧密结合在一起的一对空位的能量比两个分离的缺陷的能量要低，此时就形成“双空位”、“复合空位”，与此类似的还有“双间隙原子”等等。这种缔合现象在点缺陷浓度高时就会发生。有时根据这种复合缺陷的特殊性质而赋予特别的名称，例如：“ F 心”、“ V 心”等。

(2) 一维缺陷——线缺陷。

位错是线缺陷，有刃型位错、螺型位错等。

(3) 二维缺陷——面缺陷。

表面、界面、晶界属于面缺陷。电介质中有时引入“电畴”的概念，其畴壁也是面缺陷。另外，一个完整的晶体结构可以理解为由许多相同的晶面以一定的方式堆积而成。如果在堆积过程中偶而有一个晶面不按照规定的方式来堆积，于是在这一层之间就产生了缺陷，这样的缺陷也是面缺陷，常见的有孪晶晶界、大角晶粒间界、面心立方晶体中的相干孪晶晶界及面心立方、六方晶体中的堆垛层错等。

(4) 三维缺陷——体缺陷。

第二相区、气孔、畴、有序-无序区、镶嵌结构等属此类。

本章主要叙述点缺陷或由点缺陷衍生的缺陷和缺陷平衡，并讨论有关的化学问题。

1.3 亚晶格及亚晶格概念的扩展

从晶体结构的知识已知，为便于研究晶体的几何结构，我们将晶体中的原子、离子、分子或基团抽象为几何学中的点。无数这样的点在空间按照一定的重复规律排列而成的几何图形就叫做“点阵”。每个点阵点对应于晶体中的“结构单元”，即对应于原子、离子、分子或基团。空间点阵按照确定的单位

(平行六面体)划分之后称为“空间格子”。空间格子在晶体中叫“晶格”。晶格能分解为若干个“亚晶格”。引入亚晶格的概念是为了处理问题的方便。在理想晶体结构中包含一个或多个亚晶格。亚晶格可以含有单一或非单一原子、离子或基团。为处理方便起见,常取处于等效位置上单一原子、离子或基团所构成的亚晶格。在图 1.1 中, NaCl 和 CsCl 各包括两个面心和两个简单立方亚晶格; 理想的钙钛矿结构可区分为五

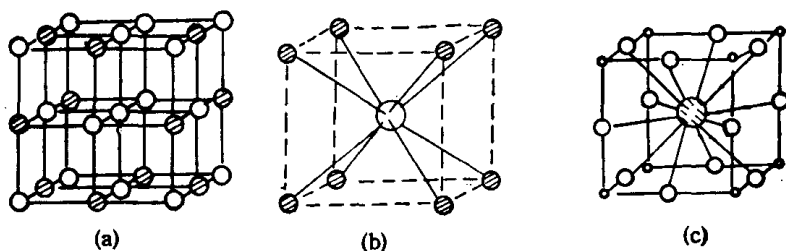


图 1.1 NaCl (a), CsCl (b) 和钙钛矿 (c) 的晶体结构

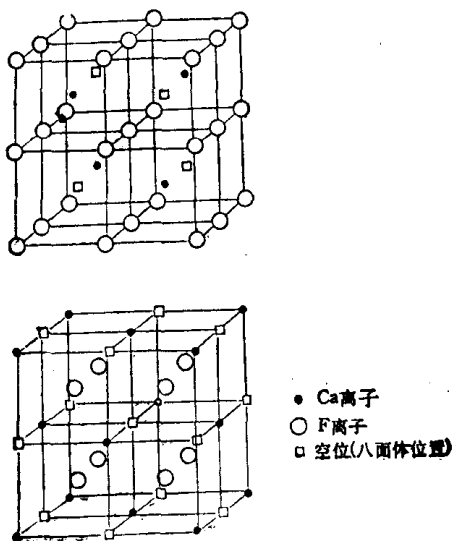
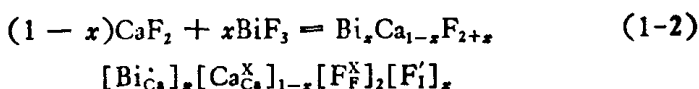


图 1.2 CaF_2 的结构

个简单立方亚晶格,即 ABO_3 可分解为一个 A 亚晶格、一个 B 亚晶格和三个 O 亚晶格。图 1.2 中的 CaF_2 包括一个 Ca 面心立方亚晶格和两个相互穿插的 F 面心立方亚晶格。

在点缺陷的处理中,间隙位置(理想晶格内未被占据的空位)也具有重要意义。它们可能被本体或外来粒子所占据。因此,这些未被占据的空位的组合也能够被视作一种空位亚晶格。由于间隙位置的多重性,理想晶体可含多个空位亚晶格。图 1.2 所示的 CaF_2 晶格内,由面心上六个钙离子围绕而成的八面体间隙,也是一个面心立方空位亚晶格。在缺陷晶体内,这个空位亚晶格被部分占据。例如,在 CaF_2 中掺杂 BiF_3 形成萤石型固溶体时,多余的 F 就部分占据这个空位亚晶格,可以表示为:



用 Kröger-Vink 缺陷符号(见 1.4 节)表示的 F 间隙原子 $[\text{F}'_i]$ 就部分占据了空位亚晶格。从能量角度考虑,势能低的间隙位置所组成的亚晶格被优先占据。

1.4 点缺陷和点缺陷符号

为了研究方便起见,在固态化学中人们习惯沿用一套表示点缺陷的特定符号。点缺陷的多种表示法可参照附录,但其中有几种符号不常用。下面列出两种较常用符号,设 MX 为本体晶体, NY 为取代 MX 的外来组分。

缺陷符号	第一种表示法	第二种表示法
正常位置	$\text{M}_\text{M}, \text{X}_\text{X}$	$\text{M} \text{M} , \text{X} \text{X} $
空位	$\text{V}_\text{M}, \text{V}_\text{X}$	$ \text{M} , \text{X} $
间隙原子	$\text{M}_\text{i}, \text{X}_\text{i}$	M, X

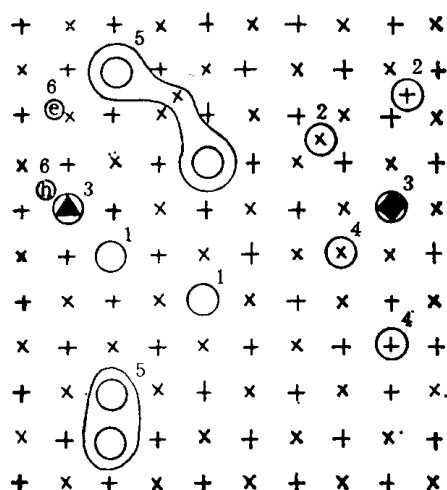


图 1.3 各种点缺陷示意图

1——空位； 2——间隙原子； 3——取代； 4——错置；
5——缺陷簇； 6——电子型缺陷

错 置	$X_M M_X$	$X M M X $
置 换	$N_M Y_X$	$N M , Y X $
错(反)置换	$Y_M N_X$	$Y M , N X $
正电荷	.	+
负电荷	,	-
电子空穴	h	$ c , h$
电 子	e	e

第一种表示法就是人们熟知的 Kröger-Vink 方法。一般写作作为:

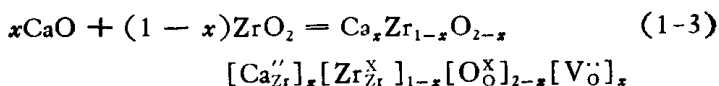
$$A_a^b$$

A: 代表元素符号或空位 V.

a: 代表原子位置. 间隙位置用 "I" 表示.

b: 代表有效电荷. 正电荷用 "." 表示; 负电荷用 "," 表示; 无电荷用 "X" 表示.

本章采用 Kröger-Vink 法。值得提出的是离子化合物的异价取代将引入电荷补偿的问题。经过取代和形成缺陷之后，必须保持电荷中性。例如，在氧化锆 (ZrO_2) 中掺杂氧化钙 (CaO) 生成固溶体的反应：

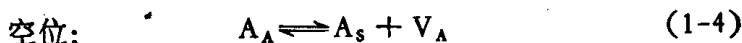


二价钙离子取代四价锆离子后的正电荷不足由生成的氧缺位补偿，以保持整个晶体的电中性。

1.5 本征缺陷(热缺陷)

1.5.1 单质 (A)

当一个原子(或离子)从一个晶体的内部移到表面或一个原子(或离子)从表面移到晶体内部的填隙位置时(图 1.4)，晶体的晶格能增加，这意味着为了产生点缺陷，必须提供能量。先看缺陷形成的方程式：



由于每生成一个新的表面原子 (A_s) 时，将有一个旧的表面原子 (A_s) 进入晶格内部，所以这时表面原子数无变化，但晶格的总位置数增加。缺陷平衡为：

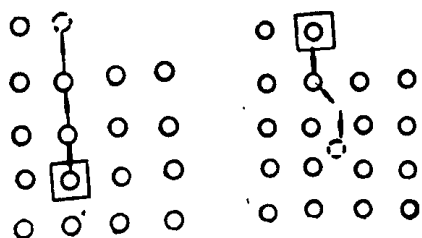


图 1.4 单质中缺陷形成示意图

• • •