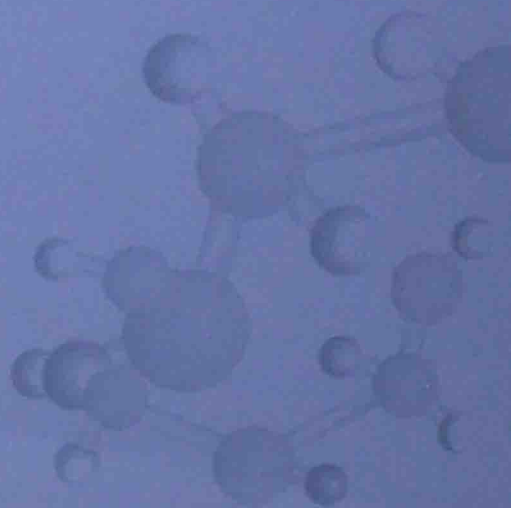
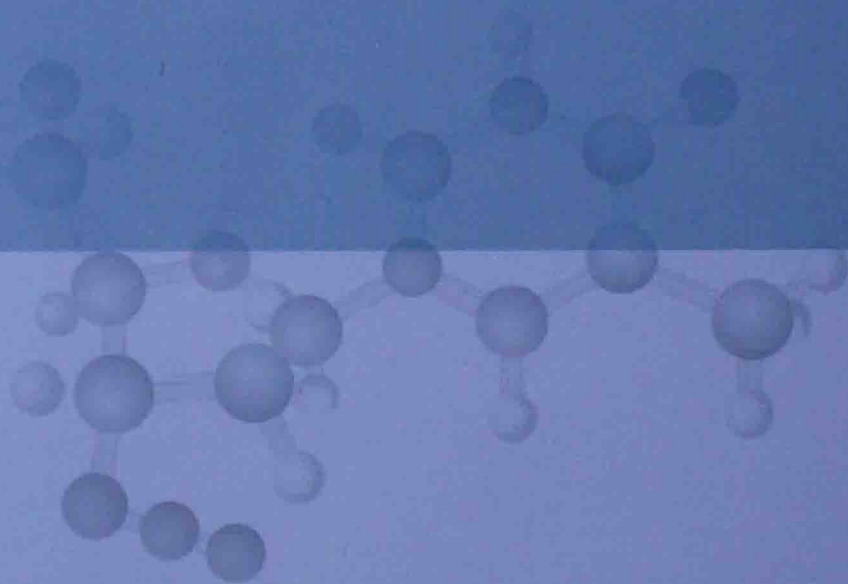


# 无机材料物理化学

Inorganic Materials Physical Chemistry

杨秋红 陆神洲 张浩佳 徐军 编



同济大学出版社  
TONGJI UNIVERSITY PRESS

主要内容

# 无机材料物理化学

杨秋红 陆神洲 张浩佳 徐军 编

无机材料物理化学

杨秋红 陆神洲 张浩佳 徐军 编

上海同济大学出版社 上海

www.tongji.cn

ISBN 7-313-00000-7

上海同济大学出版社

上海



同济大学出版社  
TONGJI UNIVERSITY PRESS

## 内 容 提 要

本书以无机非金属材料中的物理化学概念和基本理论为重点,主要介绍了陶瓷材料的制备及相关专业知识。全书共七章,包括无机材料的结构与缺陷、表面与界面、相平衡,无机非金属材料制备过程中涉及的物质传递、相与相之间的转变、固体之间的反应以及粉体材料的烧结。

本书既能作为无机非金属材料专业的教材,也可作为相关专业的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

无机材料物理化学/杨秋红,陆神洲,张浩佳,徐军编.

--上海:同济大学出版社,2013.8

ISBN 978-7-5608-5216-4

I. 无… II. ①杨…②陆…③张…④徐… III. 无机非金属材料-物理化学-教材 IV. ①TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 153474 号

---

---

## 无机材料物理化学

杨秋红 陆神洲 张浩佳 徐军 编

责任编辑 季 慧 责任校对 徐春莲 封面设计 陈益平

出版发行 同济大学出版社 [www.tongjipress.com.cn](http://www.tongjipress.com.cn)

(地址:上海市四平路 1239 号 邮编:200092 电话:021-65985622)

经 销 全国各地新华书店

印 刷 启东市人民印刷有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 16.25

字 数 405 000

版 次 2013 年 8 月第 1 版 2013 年 8 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5608-5216-4

---

定 价 39.00 元

---

本书若有印装质量问题,请向本社发行部调换 版权所有 侵权必究

# 前 言

为适应不断发展的无机非金属材料学科,加强大学本科专业基础课教学以及高等教育建设和改革的需要,我们以上海大学无机非金属专业的特色为基础,并结合近二十年来的本科教学经验和体会,编写了《无机材料物理化学》一书。本书的编写侧重于基本概念和基础理论,又适当地扩展了内容的深度和广度,兼具科学性、先进性和实用性;各专业术语均给出了相应的中英文对照,方便读者在自学过程中对外文文献的查阅和满足双语教学的需要。本书既能作为无机非金属材料专业的教材,也可作为相关专业的参考书。

本书由上海大学杨秋红教授主编,博士研究生陆神洲、张浩佳参与各章节的编撰,上海大学兼职教授、中科院上海硅酸盐研究所徐军研究员参与部分章节的编写。在内容上,本书细化了无机材料的教学课程,侧重对于无机非金属陶瓷材料制备及相关专业知识的介绍,对其余章节则进行了必要的精简。全书共分七个章节,主要包括无机材料的结构与缺陷、表面与界面、相平衡,无机非金属材料制备过程中的物质传递、相与相之间的转变、固体之间的反应以及粉体材料的烧结。本书在编写过程中,得到上海大学教材建设基金的部分资助,在此一并致谢。

由于编者水平有限且经验不多,书中难免存在错误和不妥之处,敬请读者批评指正。

编 者

2013年4月

# 目 录

## 前 言

第 1 章 材料结构中的缺陷	1
1.1 点缺陷	1
1.1.1 点缺陷的类型	1
1.1.2 点缺陷的 Kröger-Vink 符号表示法	3
1.1.3 缺陷化学反应表示法	5
1.1.4 热缺陷浓度计算	7
1.1.5 点缺陷的化学平衡	9
1.2 固溶体	10
1.2.1 固溶体的分类	11
1.2.2 置换型固溶体	12
1.2.3 置换型固溶体中的组分缺陷	13
1.2.4 间隙型固溶体	14
1.3 非化学计量化合物	14
1.3.1 阴离子缺位型 $\text{MO}_{1-x}$	15
1.3.2 阳离子填隙型 $\text{M}_{1+x}\text{O}$	16
1.3.3 阴离子间隙型 $\text{MO}_{1+x}$	16
1.3.4 阳离子空位型 $\text{M}_{1-x}\text{O}$	16
1.3.5 固溶体的研究方法	17
1.4 材料缺陷化学的研究方法	18
1.4.1 具有肖特基缺陷的固体 M 的缺陷反应及其平衡常数	19
1.4.2 MgO 材料在高温时的缺陷化学处理	21
1.4.3 非化学计量化合物的缺陷化学处理	27
1.5 线缺陷	30
1.5.1 位错的基本类型	30
1.5.2 柏格斯矢量	33
1.5.3 晶体位错的研究方法	34
第 2 章 表面与界面	37
2.1 固体的表面	37
2.1.1 固体表面的特征	37

2.1.2	晶体表面结构 .....	38
2.1.3	固体的表面能 .....	41
2.2	界面现象 .....	43
2.2.1	表面张力与表面能 .....	43
2.2.2	弯曲表面效应 .....	44
2.2.3	润湿与黏附 .....	47
2.2.4	吸附与表面改性 .....	53
2.3	晶界 .....	55
2.3.1	晶界的基本性质 .....	55
2.3.2	晶界结构与分类 .....	56
2.3.3	相界 .....	56
2.3.4	晶界能 .....	58
2.3.5	晶界构形 .....	59
2.3.6	晶界应力 .....	62
2.4	黏土-水系统胶体化学 .....	64
2.4.1	黏土的荷电性 .....	64
2.4.2	黏土的离子吸附与交换 .....	66
2.4.3	黏土胶体的电动性质 .....	68
2.4.4	黏土-水系统的胶体性质 .....	70
2.4.5	瘠性料的悬浮与塑化 .....	77
<b>第3章 相平衡</b> .....		81
3.1	无机非金属材料系统的相平衡特点 .....	81
3.1.1	热力学平衡态与非平衡态 .....	81
3.1.2	凝聚态系统中的组分、相及相律 .....	82
3.2	单元系统 .....	83
3.2.1	水型物质与硫型物质 .....	83
3.2.2	具有同质多晶转变的单元系统相图 .....	84
3.2.3	SiO <sub>2</sub> 系统 .....	85
3.2.4	ZrO <sub>2</sub> 系统 .....	86
3.3	二元系统 .....	87
3.3.1	二元凝聚系统相图的基本类型 .....	87
3.3.2	具体二元系统相图举例 .....	94
3.4	三元系统 .....	103
3.4.1	三元系统相图概述 .....	104
3.4.2	具有一个低共熔点的三元系统相图 .....	106
3.4.3	生成一个一致熔融二元化合物的三元系统相图 .....	109
3.4.4	生成一个不一致熔融二元化合物的三元系统相图 .....	109
3.4.5	判读三元相图的几条重要规则 .....	113
3.4.6	生成一个固相分解的二元化合物的三元系统相图 .....	115

3.4.7	具有一个一致熔融三元化合物的三元系统相图	115
3.4.8	具有一个不一致熔融三元化合物的三元系统相图	115
3.4.9	其他类型的三元系统相图	116
3.4.10	三元实际相图	117
<b>第4章</b>	<b>固体中的扩散</b>	<b>124</b>
4.1	晶体中扩散的基本特点与宏观动力学方程	124
4.1.1	固相扩散的基本特点	124
4.1.2	扩散动力学方程	125
4.1.3	扩散动力学方程的应用	128
4.2	固体扩散机制与扩散系数	134
4.2.1	固体扩散的微观机制	134
4.2.2	原子跃迁与扩散系数	135
4.3	扩散的热力学理论	138
4.3.1	扩散的一般推动力	138
4.3.2	扩散激活能及扩散影响因素	139
4.3.3	温度对扩散的影响	145
4.3.4	互扩散系数	146
4.4	带电质点的扩散行为	146
4.4.1	离子晶体中的扩散	146
4.4.2	共价晶体中的扩散	147
4.5	短路扩散与非平衡态点缺陷的扩散	148
4.5.1	短路扩散	148
4.5.2	非平衡态点缺陷的扩散	148
<b>第5章</b>	<b>固相反应</b>	<b>150</b>
5.1	固相反应概述	150
5.1.1	固相反应理论的发展	150
5.1.2	固相反应的基本特征	151
5.1.3	固相反应的分类	152
5.1.4	固相反应的微观过程	152
5.2	固相反应动力学	154
5.2.1	固相反应的一般动力学关系	154
5.2.2	固相反应中的化学反应动力学关系	156
5.2.3	固相反应中的扩散动力学关系	158
5.3	影响固相反应的因素	165
5.3.1	反应物化学组成与结构的影响	165
5.3.2	反应物颗粒尺寸及分布的影响	166
5.3.3	反应温度、压力与气氛的影响	167
5.3.4	矿化剂及其他影响因素	167

5.4 固相反应研究实例 .....	168
<b>第6章 相变 .....</b>	<b>172</b>
6.1 相变热力学 .....	172
6.1.1 相变的热力学特征 .....	172
6.1.2 多元组分体系相变热力学 .....	174
6.1.3 相变的热力学驱动力 .....	175
6.2 相变分类 .....	176
6.2.1 按热力学分类 .....	176
6.2.2 按相变方式分类 .....	178
6.2.3 按质点迁移特征分类 .....	178
6.3 液相-固相转变 .....	178
6.3.1 晶核形成过程 .....	178
6.3.2 晶体生长速度 .....	182
6.3.3 总的液-固相变速率 .....	184
6.3.4 析晶过程 .....	185
6.3.5 影响析晶速率的因素 .....	186
6.4 固相-固相转变 .....	187
6.4.1 固-固相变的成核过程 .....	188
6.4.2 同质多晶转变 .....	189
6.4.3 有序-无序转变 .....	189
6.4.4 铁电相变 .....	191
6.4.5 铁磁相变 .....	192
6.4.6 多晶转变动力学 .....	193
6.5 气相-固相(液相)转变 .....	195
6.5.1 凝聚和蒸发平衡 .....	196
6.5.2 蒸发 .....	197
6.5.3 凝聚 .....	197
6.5.4 物理气相沉积技术 .....	198
6.5.5 化学气相沉积技术 .....	200
<b>第7章 烧结 .....</b>	<b>202</b>
7.1 烧结概述 .....	202
7.1.1 烧结的特点 .....	202
7.1.2 烧结过程推动力 .....	204
7.1.3 现代烧结理论的研究及烧结模型 .....	205
7.2 烧结机制与动力学方程 .....	208
7.2.1 蒸发-凝聚传质 .....	208
7.2.2 扩散传质 .....	209
7.3 液相烧结 .....	217



7.3.1	液相烧结的定义及基本特点	217
7.3.2	影响液相烧结的因素	218
7.3.3	流动传质	219
7.3.4	溶解-沉淀传质	222
7.3.5	各种传质机理分析比较	224
7.4	晶粒生长与二次再结晶	225
7.4.1	晶粒生长	225
7.4.2	二次再结晶	229
7.4.3	晶界在烧结中的作用	231
7.5	影响烧结的因素	232
7.5.1	原始粉料的粒度	232
7.5.2	烧结助剂的作用	232
7.5.3	烧结温度和保温时间	233
7.5.4	盐类的选择及其煅烧条件	233
7.5.5	气氛的影响	235
7.5.6	成型压力的影响	235
7.6	特种烧结技术	235
7.6.1	无压烧结	236
7.6.2	热压烧结	236
7.6.3	热等静压烧结	238
7.6.4	等离子体烧结	239
7.6.5	微波烧结	240
7.6.6	爆炸烧结	242
主要参考文献		244
附 录		245

# 第 1 章 材料结构中的缺陷

材料的性质是由其组成和结构所决定的,在我们研究材料的化学或物理性质时,通常需要先了解材料的晶体结构。1912年,X射线晶体衍射实验的成功,使人们对晶体的研究从晶体的外部进入到晶体的内部。这不仅解决了晶体结构的测定,而且在晶体结构与晶体性质之间相互关系的研究中取得了巨大的成绩,并由此发展成为一门重要的自然科学学科——结晶学。晶体可以看作是由原子、分子、离子在空间完全有规律地排列构成的,这种具有完整点阵结构的晶体是理想化的,称为理想晶体(ideal crystal)。但理想晶体只在绝对温度为 0 K 和纯净材料中存在,而在高于 0 K 的任何温度下的实际晶体中,其组成和结构中原子、分子或离子的排列总是或多或少地与理想的组成及结构点阵有所偏离,从而造成了晶体内部的缺陷或晶体的不完整性。

结构缺陷的存在及其运动规律,与固体的电学性质、机械强度、扩散、化学反应性、非化学计量组成、材料的物理化学性能,尤其是无机陶瓷材料的烧结性能都密切相关。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。只有在理解了晶体结构缺陷的基础上,才能阐明涉及质点迁移的速度过程,以及由结构缺陷带来的各种或好或坏的材料物化性能。因而掌握晶体缺陷的知识是掌握材料科学的基础。

## 1.1 点缺陷

### 1.1.1 点缺陷的类型

固体材料中可能存在各种缺陷,晶体的结构缺陷主要类型如表 1-1 所示。在无机非金属材料中,最基本和最重要的是点缺陷(point defect),也是本节的重点。点缺陷包括弗兰克尔缺陷(Frenkel disorder)(具有等浓度的晶格空位与间隙原子的缺陷)、肖特基缺陷(Schottky disorder)(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、声子与激子等非晶格点缺陷构成电子缺陷。

表 1-1 晶体结构缺陷类型

种类	名称	种类	名称
瞬变缺陷 电子缺陷	声子、自由电子、电子空穴	线缺陷	位错
点缺陷	空位、间隙原子、杂质、替代原子、缔合中心	面缺陷	晶体表面、晶粒间界
复合缺陷	簇、切变结构、块结构		

在点缺陷中,根据其理想晶格偏离的几何位置及成分来划分,可以分为三种类型:

(1) 填隙原子(interstitial atom):原子进入晶体中正常结点之间的间隙位置,称为填隙原子或间隙原子。

(2) 空位(vacant lattice site or vacancy):正常结点没有被原子或离子所占据,成为空结点,称为空位。

(3) 杂质原子(impurity atom):外来原子进入晶格就成为晶体中的杂质。这种杂质原子可以取代原来晶格中的原子而进入正常结点的位置,这称为取代原子;也可以进入本来就没有原子的间隙位置,生成间隙式杂质原子。杂质进入晶体可以看作是一个溶解的过程,杂质为溶质,原晶体为溶剂,这种溶解了杂质原子的晶体称为固体溶液,简称固溶体(solid solution)。

根据产生缺陷的原因,也可以把点缺陷分为下列四种类型:

(1) 热缺陷(thermal defect):当晶体的温度高于绝对 0 K 时,由于晶格内原子热振动,使一部分能量较大的原子离开平衡位置造成缺陷,这种缺陷称为热缺陷。

热缺陷有两种基本形式:弗兰克尔缺陷(Frenkel disorder)和肖特基缺陷(Schottky disorder)。

在晶格热振动时,一些获得足够大能量的原子离开平衡晶格位置后,挤到晶格点的间隙中,形成间隙原子,而在原来的晶格位置上形成空位,这种缺陷称为弗兰克尔缺陷,如图 1-1 所示。如果正常格点上的原子,在热起伏过程中获得能量离开平衡晶格位置后,迁移到晶体的表面,在晶体内部正常格点上留下空位,这即是肖特基缺陷,如图 1-2 所示。

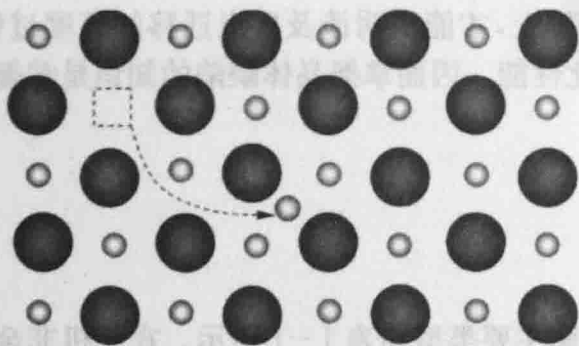


图 1-1 弗兰克尔缺陷

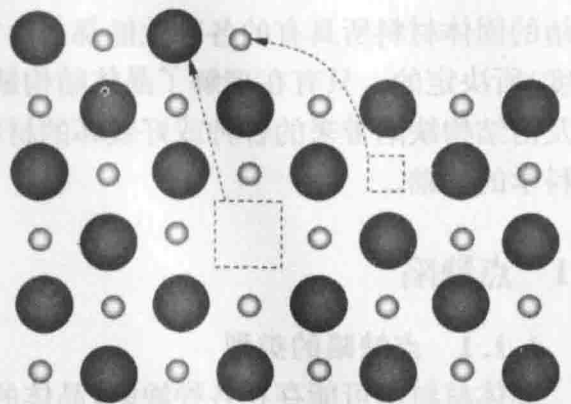


图 1-2 肖特基缺陷

离子晶体生成肖特基缺陷时,为了保持晶体电中性,正离子空位和负离子空位是同时成对产生的,同时伴随晶体体积的增加,这是肖特基缺陷的特点。例如 NaCl 晶体中,产生一个  $\text{Na}^+$  空位时,同时要产生一个  $\text{Cl}^-$  空位。如晶体产生弗兰克尔缺陷时,间隙原子与空格点是成对产生的,晶体的体积不发生改变。热缺陷的浓度随温度的上升呈指数上升,对于某一种特定材料,在一定温度下,热缺陷浓度是恒定的。

(2) 杂质缺陷(impurity defect):由于外来原子进入晶体而产生的缺陷。杂质原子(掺杂原子)进入晶体后,因杂质原子和原有的原子性质不同,故它不仅破坏了原有晶格有规则的排列,而且杂质原子周围的周期势场也受其影响改变,因此形成一种缺陷。

杂质原子又可分为置换杂质原子(substitutional impurity atom)和间隙杂质原子(interstitial impurity atom)两种,如图 1-3 和图 1-4 所示。前者是杂质原子替代了固有原子,进入晶格;后者是杂质原子填入固有原子点阵的间隙中,未进入晶格。晶体中杂质原子含

量在未超过其固溶度时,杂质缺陷浓度与温度无关,这点与热缺陷是不同的。

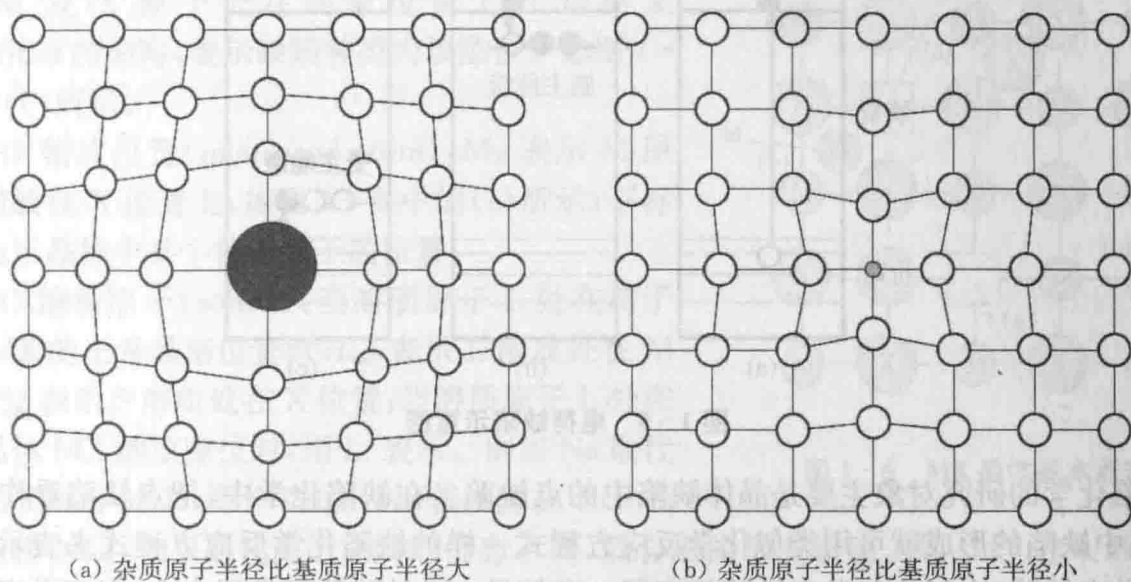


图 1-3 置换型杂质原子

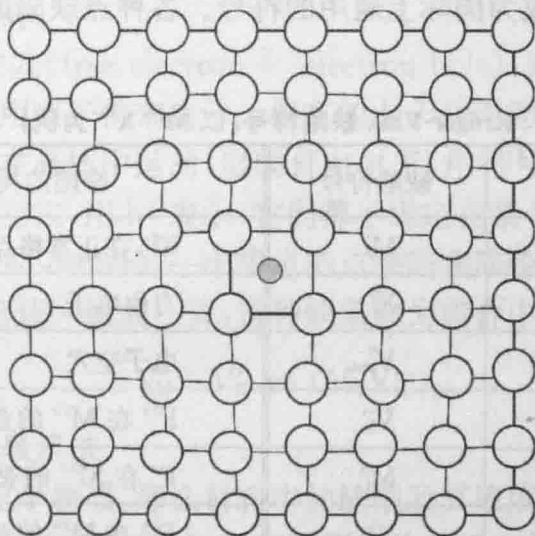


图 1-4 间隙型杂质原子

(3) 非化学计量结构缺陷(non-stoichiometric solid structure defect):有一些化合物,它们的化学组成会明显地随着周围气氛的性质和压力的大小变化而发生组成偏离化学计量的现象,由此产生的晶体缺陷称为非化学计量缺陷,它是生成 n 型或 p 型半导体的重要基础。例如  $\text{TiO}_2$  在还原气氛下形成  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $x = 0 \sim 1$ ), 这是一种 n 型半导体。

(4) 电荷缺陷(charge defect):从能带理论来看,非金属固体具有价带、禁带或导带。当在 0 K 时导带全部空着,价带全部被电子填满。由于热能作用或其他能量传递过程,价带中电子得到能量而被激发到导带中,此时在价带留一空穴,在导带中存在一个电子,见图 1-5(a)。这样虽然未破坏原子排列的周期性,但由于空穴和电子带正、负电荷,因此在它们周围形成了一个附加电场,引起周期性势场的畸变,造成晶体的不完整性,称电荷缺陷。

### 1.1.2 点缺陷的 Kröger-Vink 符号表示法

缺陷化学(defect chemistry)是从理论上定性及定量地把材料中的点缺陷看作化学实物,并用化学热力学的原理来研究缺陷的产生、平衡及其浓度计算等问题的一门学科。

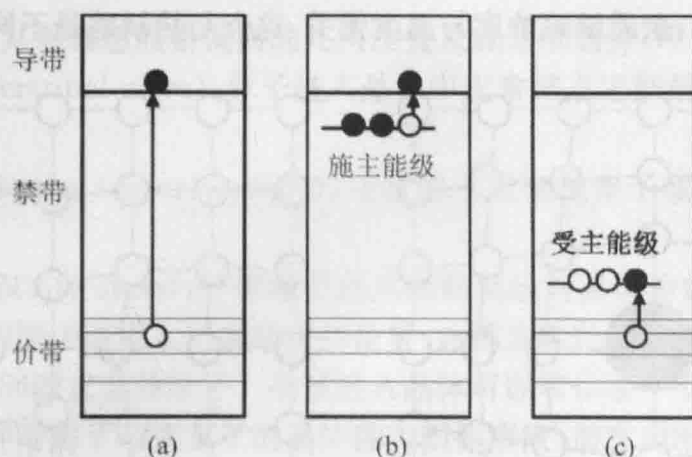


图 1-5 电荷缺陷示意图

缺陷化学的研究对象主要是晶体缺陷中的点缺陷。在缺陷化学中,把点缺陷看作化学物质,材料中缺陷的形成就可用类似化学反应方程式一样的缺陷化学反应方程式来表示。为了表征各种点缺陷,人们为各种点缺陷规定了一套符号。在缺陷化学发展史上,很多学者采用过多种不同的符号系统,实际使用结果表明,Kröger-Vink(克留格-明克)缺陷符号使用最方便、最清楚,现在该套符号已经成为国际上通用的符号。各种点缺陷的 Kröger-Vink 符号如表 1-2 所示。

表 1-2 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	$M_i^{\cdot}$	$X^{2-}$ 在正常格点上	$X_X^{\times}$
间隙阴离子	$X_i^{\prime}$	自由电子	$e^{\prime}$
阳离子空位	$V_M^{\prime\prime}$	电子空穴	$h^{\cdot}$
阴离子空位	$V_X^{\cdot}$	$F^{3+}$ 在 $M^{2+}$ 的亚晶格上	$F_M^{\cdot}$
间隙金属原子	$M_i^{\times}$	$F^+$ 在 $M^{2+}$ 的亚晶格上	$F_M^{\prime}$
间隙非金属原子	$X_i^{\times}$	$F^{2+}$ 在 $M^{2+}$ 的亚晶格上	$F_M^{\prime\prime}$
金属原子空位	$V_M^{\times}$	错位原子	$M_X^{\times}, X_M^{\times}$
非金属原子空位	$V_X^{\times}$	缔合中心	$(V_M V_X)^{\times}$
$M^{2+}$ 在正常格点上	$M_M^{\times}$	无缺陷态	0

Kröger-Vink 符号系统,采用缺陷的英文首字母或化学组成为符号,而用下标来表示这个缺陷的位置。缺陷的有效电荷则用上标表示。上标“ $\cdot$ ”表示正电荷,“ $\prime$ ”表示负电荷,“ $\times$ ”表示零电荷。若缺陷带  $n$  个单位电荷,则用  $n$  个这样的符号表示。以下用  $M^{2+} X^{2-}$  离子晶体为例来说明缺陷化学符号的表示方法。

(1) 空位(vacant lattice site or vacancy):用  $V_M$  和  $V_X$  分别表示 M 原子空位和 X 原子空位, V 是英文 Vacant 的缩写,表示缺陷种类为空位,下标 M, X 表示 M 和 X 原子所处的位置。对于离子晶体  $MX$ ,  $V_M^{\prime\prime}$  表示  $M^{2+}$  离开正常格位所形成的空位,并留下两个电子,形成一个带两个负电的  $M^{2+}$  空位。 $V_X^{\cdot}$  表示  $X^{2-}$  离开正常格位形成的空位,并留下两个电子空穴,形成一个带两个正电的  $X^{2-}$  空位。如图 1-6 中的(a)所示。

(2) 填隙原子(interstitial atom):  $M_i$  和  $X_i$  分别表示 M 及 X 原子处在间隙位置上,  $i$  是英文 Interstitial 的缩写, 表示缺陷种类为填隙位。如图 1-6 中的(b)所示。

(3) 错放位置(misplaced atom):  $M_x$  表示 M 原子被错放在 X 位置上, 如图 1-6 中的(c)所示, 下标总是表示晶格中某个特定原子的位置。

(4) 溶质原子(solute): 当溶质原子 L 处在离子晶体 MX 的正常晶格位置时,  $L_M$  表示 L 溶质处在 M 位置,  $S_x$  表示 S 溶质处在 X 位置; 当溶质原子 L 处在离子晶体 MX 的填隙位时, 用  $L_i$  表示。例如 Na 取代了 KCl 晶格中的 K, 写作  $Na_K$ 。Na 若填隙在 KCl 晶格中写作  $Na_i$ 。如果取代离子之间的价态不同, 就会形成带电缺陷。如  $Ca^{2+}$  进入 KCl 晶体,  $Ca^{2+}$  取代  $K^+$ , 因为  $Ca^{2+}$  比  $K^+$  高一价, 因此与这个位置应有的电价相比,  $Ca^{2+}$  高出一个正电荷, 写成  $Ca_k$ 。反之, 如果  $Ca^{2+}$  取代  $Al_2O_3$  晶体中的  $Al^{3+}$  则写成  $Ca'_{Al}$ , 表示  $Ca^{2+}$  处在  $Al^{3+}$  晶格位, 并带有一个单位负电荷。

(5) 自由电子及电子空穴(free electron & electron hole): 对于离子晶体, 电子通常局限在特定的原子位置上, 可以用离子价来表示。但有的电子并不局限在特定位置的原子上, 在某种光、电、热的作用下, 可以在晶体中运动, 形成自由电子, 用符号  $e'$  表示。同样也可能在某些缺陷上缺少电子, 形成电子空穴, 用  $h'$  表示, 它们都不固定在某个特定的原子位置。

(6) 缔合中心(associated center): 一个带电的点缺陷在库伦力作用下, 可能与另一个带有相反符号的点缺陷相互缔合成一组或一群, 这种缺陷称为缔合中心, 反应表示如下



### 1.1.3 缺陷化学反应表示法

如果将每个缺陷看作化学物质, 那么材料中的缺陷及其浓度就可以与化学反应一样, 用热力学函数如化学位、反应热效应等来描述, 所有适用于化学反应的基本规律也都适合缺陷化学反应, 因此用缺陷化学反应法来描述材料制备过程中缺陷的产生和相互作用等就显得十分方便和直观。

缺陷反应方程式与化学反应式一样, 必须遵守以下基本原则:

(1) 位置关系(site relation): 在化合物  $M_a X_b$  中, M 位置的数目( $S_M$ )必须永远与 X 位置的数目( $S_X$ )成一个固定的比例, 该比例就等于化合物  $M_a X_b$  的化学计量比, 即  $S_M : S_X = M : X = a : b$ 。例如在倍半氧化物  $Y_2O_3$  中,  $S_Y : S_O = Y : O = 2 : 3$ 。在实际晶体中, 由于缺陷的存在, M 与 X 的比例会偏离原有的化学计量比关系, 此时  $M : X \neq a : b$ , 但是其正负离子位置比仍然为  $a : b$  保持不变。例如在符合化学计量比的  $ZrO_2$  中,  $S_{Zr} : S_O = Zr : O = 1 : 2$ , 当它在还原气氛中, 由于晶体中氧不足而形成  $ZrO_{2-x}$ , 此时晶体中存在氧空位, 因而 Zr 与氧之间的摩尔比由原来的  $1 : 2$  变为  $1 : (2-x)$ , 而锆与氧原子的位置比仍为  $1 : 2$ , 其中包括  $x$  个  $O^{2-}$  空位  $V_O$ 。

(2) 位置生成(site creation): 当缺陷发生变化时, 有可能在 M 格位上形成空位  $V_M$ , 也可能把  $V_M$  消除。当引入空位或消除空位时, 都不增加或减少 M 点阵的位置数, 因此正、负离子

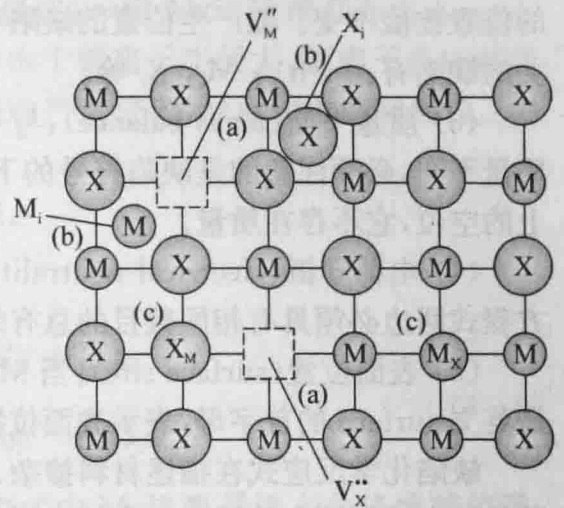


图 1-6 MX 晶体基本点缺陷

的位置比值不变。能产生位置的缺陷有： $V_M$ ， $V_X$ ， $M_M$ ， $M_X$ ， $X_M$ ， $X_X$  等。与正常晶格位置无关的缺陷有： $e'$ ， $h'$ ， $M_i$ ， $X_i$  等。

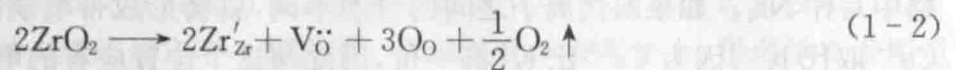
(3) 质量平衡(mass balance):与一般的化学反应式一样,缺陷方程式的两边也必须保持质量平衡,必须注意的是缺陷符号的下标只是表示缺陷位置,与质量无关。如  $V_M$  为 M 位置上的空位,它不存在质量。

(4) 电荷守恒(electrical neutrality):在缺陷反应前后晶体始终保持电中性,即缺陷反应方程式两边必须具有相同数目的总有效电荷。

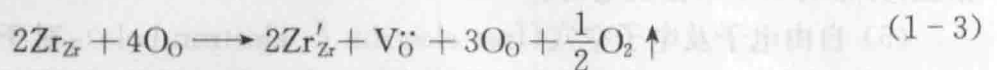
(5) 表面位置(surface site):当 M 原子从晶体内部迁移到表面时,用符号  $M_s$  表示,下标 S 是英文 surface 的首字母,表示表面位置,在缺陷化学反应中表面位置一般不特别表示。

缺陷化学反应式在描述材料掺杂、固溶体生成和非化学计量化合物反应中尤其重要。为了掌握上述规则在缺陷反应中的应用,现举例说明如下:

①  $ZrO_2$  在还原气氛下失去部分氧,生成  $ZrO_{2-x}$  的反应可写为



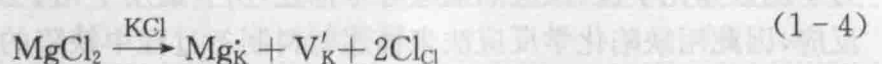
或写成



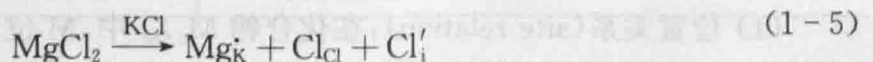
方程(1-2)和方程(1-3)表示  $ZrO_2$  晶体在还原气氛下  $Zr^{4+}$  被还原为  $Zr^{3+}$ ,同时失去一个氧,形成带正电荷的氧空位,方程两边总有效电荷都等于 0。 $Zr'_{Zr}$  可以看成是  $Zr^{4+}$  被还原为  $Zr^{3+}$ ,  $Zr^{3+}$  占据了  $Zr^{4+}$  的位置,而形成带一个有效负电荷的缺陷。缺陷方程中两个  $Zr^{3+}$  占据了  $Zr^{4+}$  的位置,三个  $O^{2-}$  仍在原晶格位,失去一个氧(以氧气形式离开晶体)并留下一个氧空位,仍然保持 4 个  $O^{2-}$  位置,因此 Zr 与 O 的位置比仍保持 1:2 不变。

②  $MgCl_2$  溶解在 KCl 中。

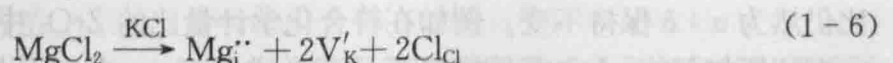
$MgCl_2$  分子由两个  $Cl^-$  和一个  $Mg^{2+}$  组成。当  $MgCl_2$  溶解在 KCl 中时,一个  $Mg^{2+}$  置换一个  $K^+$ ,但由于引入两个  $Cl^-$ ,为保持原有晶格  $K:Cl=1:1$ ,必然出现一个钾空位。



除上式以外,还可以考虑一个  $Mg^{2+}$  置换一个  $K^+$ ,而多余的一个  $Cl^-$  进入填隙位。



当然,也可以考虑 Mg 进入填隙位而 Cl 仍然在 Cl 位置,为了保持电中性和位置关系,必须同时产生两个钾空位。

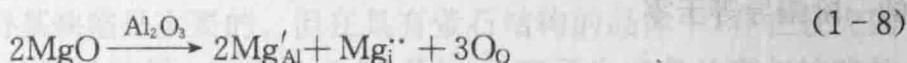
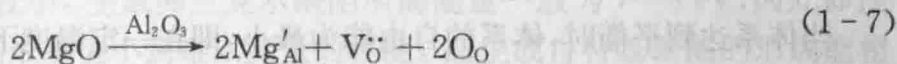


在上面三个缺陷反应式中,反应箭头 $\rightarrow$ 上方的 KCl 表示溶剂,溶质写在箭头左边。以上三个反应式均符合缺陷反应规则,但实际的缺陷只能是以其中的一种为主。由于缺陷的形成与具体的实验条件有关,并由实验来证实。但在一般情况下,我们可以根据晶体化学的一些基本知识,分析判断它们的准确性。例如反应式(1-6)的不合理性在于离子晶体是以负离子作

密堆,正离子位于密堆空隙内。既然有两个钾离子空位存在,一般  $Mg^{2+}$  应该首先填充空位,而不会挤到间隙位置使晶体不稳定因素增加。式(1-5)由于氯离子半径大,氯离子在密堆中一般较难挤进较小的间隙位置,除非在高温下,由于晶格的严重变形,导致较大的间隙位。因而上面三个缺陷反应式中以式(1-4)最为合理。

③ 烧结助剂  $MgO$  在  $Al_2O_3$  陶瓷烧结中产生的缺陷。

该缺陷反应可以写出以下两个反应式



以上两个反应式,前一个较为合理,因为后一个反应式中  $Mg^{2+}$  离子进入晶格填隙位置,这在刚玉型的离子晶体中不易发生。

#### 1.1.4 热缺陷浓度计算

热缺陷又称本征缺陷(intrinsic defect),分为弗兰克尔缺陷(Frenkel disorder)和肖特基缺陷(Schottky disorder)两种。热缺陷是由于热起伏引起的,在热平衡条件下,热缺陷多少仅与晶体所处的温度有关。当温度一定时,热缺陷处于不断产生和复合的过程中,如果单位时间内产生和消失的热缺陷数目相等,晶体内的热缺陷数量将保持不变,应用热力学统计物理的方法,就可以根据体系在平衡时应满足的热力学条件,计算其在平衡时的缺陷浓度。现以肖特基缺陷为例推导其热缺陷浓度计算公式。

设有一完整的单质晶体,共含有  $N$  个原子,在  $T$  温度时形成  $n$  个空位,每个空位缺陷的形成自由能为  $\Delta G_s$ 。根据热力学第二定律,设这个过程自由能变化为  $\Delta G$ ,则有

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1-9)$$

式中  $\Delta H$ ——热焓的变化;

$\Delta S$ ——熵的变化。

式(1-9)中  $\Delta H$  又可表示为  $\Delta H = \Delta v + P\Delta V$ ,其中  $\Delta v$  为体系内能的变化量, $P$  为压强, $\Delta V$  为体系的体积变化。由于固体中点缺陷的生成对晶体的体积影响很小,故  $\Delta V \approx 0$ ,则有

$$\Delta H = \Delta v + P\Delta V \approx \Delta v \quad (1-10)$$

将式(1-10)代入式(1-9),得

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta v - T\Delta S \quad (1-11)$$

根据热力学统计原理,熵  $S = k \ln \Omega$ ,式中  $k$  是波尔兹曼常数, $\Omega$  为体系的微观状态数。令没有缺陷时晶体的熵值为  $S_0$ ,有  $n$  个空位缺陷时的熵值为  $S_1$ ,则有  $S_0 = k \ln \Omega_0$ ,  $S_1 = k \ln \Omega_1$ 。式中  $\Omega_0$  表示没有缺陷时体系的微观状态数,由原子热振动状态决定; $\Omega_1$  为晶体中有肖特基缺陷时,由空位在晶体中的无序分布所决定的微观状态数。通常,空位的产生不引起振动微观状态的改变,因此可以不考虑  $\Omega_0$  的具体值。而  $\Omega_1$  则相当于晶体中  $N$  个同类原子和  $n$  个空位分布在  $(N+n)$  个点阵结构所确定的位置上时,其排列方式的总数,即

$$\Omega_1 = \frac{(N+n)!}{N!n!} \quad (1-12)$$



如以  $\Omega$  表示有缺陷时体系的微观状态总数, 则  $\Omega = \Omega_0 \times \Omega_1$ , 故体系的熵变为

$$\Delta S = k \ln (\Omega_0 \times \Omega_1) - k \ln \Omega_0 = k \ln \frac{(N+n)!}{N! + n!} \quad (1-13)$$

相应的晶体中自由能的改变为

$$\Delta G = \Delta v - T\Delta S = n\Delta G_s - T k \ln \frac{(N+n)!}{N! + n!} \quad (1-14)$$

当体系达到平衡时, 体系的自由能为最小, 即在一定温度下体系的自由能的变化量对变量的一阶偏导等于零

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial n} \right)_T = 0$$

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial n} \right)_T = \Delta G_s - \frac{d \ln \frac{(N+n)!}{N! + n!}}{dn} \cdot kT = 0 \quad (1-15)$$

利用斯特令(Stirling)近似公式, 当  $x \gg 1$  时,  $\ln x! = x \ln x - x$  或  $\frac{d \ln x!}{dx} = \ln x$ , 故有

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial n} \right)_T = \Delta G_s - \ln \frac{(N+n)!}{N! + n!} \cdot kT = 0 \quad (1-16)$$

由此可得

$$\frac{n}{N+n} = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right) \quad (1-17)$$

在一般晶体中, 缺陷(空位)数量远小于晶体所包含的原子数, 即  $n \ll N$ , 故上式可简化为

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right) \quad (1-18)$$

式中,  $\Delta G_f$  为缺陷形成自由能, 在此近似地将其作为不随温度变化的常数看待。

由于形成肖特基缺陷时, 正、负离子空位成对出现, 因此推导式(1-18)时需要同时考虑正离子空位数  $n_M$  和负离子空位数  $n_X$ 。这种情况下, 微观状态数由于  $n_M$  和  $n_X$  同时出现, 根据乘法原理(从概率论得知, 两个独立事件同时发生的几率等于每个事件发生几率的乘积)

$$W = W_M W_X$$

即

$$\frac{n}{N} = \frac{n_M}{N} \cdot \frac{n_X}{N} = \left( \frac{n_S}{N} \right)^2 \quad (1-19)$$

式中,  $n_M = n_X = n_S$ 。

将式(1-19)代入式(1-18)计算可得

$$\frac{n_S}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{2kT}\right) \quad (1-20)$$

式(1-20)即为热缺陷浓度与温度的关系式, 同理对弗兰克尔缺陷浓度的计算也可推得如