

第三章：固溶体

References:

1. “Solid State Chemistry and its Applications”
Anthony R. West, 2th Edition
2. 陆佩文等，无机材料科学基础

固溶体

- 我们讨论了掺杂，当掺杂量比较多时，比如高于0.1%-1%时，我们通常把掺杂的材料称为固溶体。
- 将外来组元引入晶体结构，占据主晶相质点位置一部分或间隙位置一部分，仍保持一个晶相，这种晶体称为固溶体（即溶质溶解在溶剂中形成固溶体）。
- 固溶体可以在晶体生长过程中形成，也可以从溶液或者熔体中析晶形成，也可以通过烧结过程中有原子扩散而成。
- 由于杂质原子占据了正常格点的位置，破坏了基质晶体中质点排列的有序性，引起了晶体内周期势场的变化，是一种结构缺陷。

固溶体的分类

- 按杂质原子在固溶体中的位置可分为置换固溶体和间隙固溶体。
- 按外来组元在主晶相中的固溶度，可分为连续型(无限型)固溶体和有限型固溶体

固溶体的分类

按杂质原子在固溶体中的位置:

- 置换式固溶体，亦称替代固溶体，其溶质原子位于点阵结点上，替代（置换）了部分溶剂原子。比如在金属氧化物中，主要发生在金属离子位置上的置换，如： MgO-CaO ， MgO-CoO ， $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 等。
- 间隙式固溶体，亦称填隙式固溶体，其溶质原子位于点阵的间隙中。金属和小尺寸的非金属元素H、B、C、N等形成的固溶体都是间隙式的。比如在Fe-C合金中，碳原子就位于铁原子的fcc $\gamma\text{-Fe}$ 的八面体间隙中。

固溶体的分类

按杂质原子在晶体中的溶解度分：

- 无限固溶体（连续固溶体、完全互溶固溶体）：溶质和溶剂可以按任意比例相互固溶。比如MgO-CoO系统，MgO、CoO同属NaCl型结构， $r_{\text{Co}}=0.74$ 埃， $r_{\text{Mg}}=0.72$ 埃，形成无限固溶体，分子式可写为 $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$ ， $x=0\sim 1$ ； PbTiO_3 与 PbZrO_3 也可形成无限固溶体，分子式写成： $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ，可制备压电陶瓷。广泛应用于电子、无损检测、医疗等技术领域。
- 有限固溶体：溶质只能以一定量溶入溶剂，超过这一限度即出现第二相。比如MgO和CaO在2000°C只有约3%重量的CaO溶入MgO，超过这一浓度出现第二相。

影响置换型固溶体固溶度的因素

- 高温有利于形成固溶体：形成固溶体的自由能包括生成焓和熵的贡献。熵变为正，有利于自由能的降低，而生成焓可正可负，一般而言，高温有利于自由能的降低。
- 影响形成置换固溶体固溶度的其他影响因素
 1. 原子或离子尺寸的影响
 2. 晶体结构类型的影响
 3. 电负性
 4. 电价因素

原子或离子尺寸的影响

以 r_1 和 r_2 分别代表半径大和半径小的溶剂(主晶相)或溶质(杂质)原子(或离子)的半径,

- 当 $\Delta r = \frac{r_1 - r_2}{r_1} < 0.15$ 时, 溶质与溶剂之间可以形成连续固溶体。
- 当 $\Delta r = \frac{r_1 - r_2}{r_1} = 15\% \sim 30\%$ 时, 溶质与溶剂之间只能形成有限型固溶体,
- 当 $\Delta r = \frac{r_1 - r_2}{r_1} > 30\%$ 时, 溶质与溶剂之间很难形成固溶体或不能形成固溶体, 而容易形成中间相或化合物。因此 Δr 愈大, 则溶解度愈小。

晶体结构类型的影响

- 若溶质与溶剂晶体结构类型相同, 有利于形成连续固溶体。
 - 比如NiO-MgO都具有面心立方结构, 且 $\Delta r \sim 2.8\% < 15\%$, 可形成连续固溶体;
 - MgO-CaO两结构相同, Δr 接近于30%, 只能形成有限型固溶体或不形成固溶体。
 - PbZrO₃-PbTiO₃, 在相变点以上均为立方相的钙钛矿相, Δr 略微大于15% (15.28%), 仍可形成连续固溶体。
 - 纯Al₂O₃和Fe₂O₃两者的 Δr 为18.4%, 结构为刚玉型, 但他们只能形成有限固溶体。但在复杂构造的石榴石Ca₃Al₂(SiO₄)₃和Ca₃Fe₂(SiO₄)₃中, 晶胞比较大, 对离子半径的差异容忍度比较高, Fe³⁺和Al³⁺可连续置换。

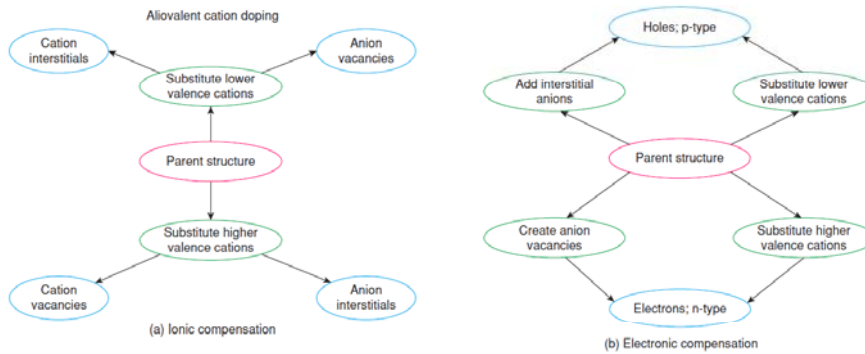
离子电价和电负性的影响

- 离子价和离子价总和相等时可以形成连续置换型固溶体：如果单一离子取代，相同电价可以形成固溶体，比如 MgO-NiO ， $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 等；如果取代离子价不同，可以两种以上的离子组加起来，满足电中性条件也能形成连续固溶体，比如在硅酸盐晶体中，常发生复合离子的等价置换，如 $\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+} = \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$ ，使钙长石 $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6]$ 和钠长石 $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 能形成连续固溶体，另一个例子是 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3$ 可以形成连续固溶体。
- 电负性对于固溶体的形成有一定的影响，电负性相近有利于固溶体的生成。比如Darkon发现，将溶质和溶剂的离子半径之差 $\pm 15\%$ 作为横轴，电负性之差 ± 0.4 作为纵轴画一个椭圆，发现椭圆之内65%具有很大的固溶度，椭圆之外85%固溶度小于5%。电负性之差 ± 0.4 可作为衡量固溶度大小的边界。

影响置换型固溶体的因素

- 以上几个影响因素，并不是同时起作用，在某些条件下，有的因素会起主要因素，有的会不起主要作用。例如， $r_{\text{Si}^{4+}}=0.26$ 埃， $r_{\text{Al}^{3+}}=0.39$ 埃，相差达45%以上，电价又不同，但电负性差不多， Si-O 、 Al-O 键性接近，键长亦接近，仍能形成固溶体，在铝硅酸盐中，常见 Al^{3+} 置换 Si^{4+} 形成置换固溶体的现象。

不等价置换型固溶体的电荷补偿



- 由于不等价的置换，掺杂缺陷往往带有电荷，可通过离子空位或间隙缺陷补偿电荷（离子补偿）或者通过电子或空穴补偿（电子补偿）。

置换型固溶体中的“组分缺陷”

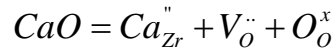
- 组分缺陷主要反映在不等价置换的固溶体中，主要包括空位和间隙离子。与热缺陷是不同的，热缺陷浓度是温度的函数，而组分缺陷的浓度取决于掺杂量和固溶度，不等价置换一般形成有限置换型固溶体，固溶度只有百分之几。
- 掺杂后形成阳离子空位：用MgO与Al₂O₃熔融拉制镁铝尖晶石单晶，往往得不到纯尖晶石，而是生成“富铝尖晶石”，MgO:Al₂O₃<1，即富铝。因为2Al³⁺→3Mg²⁺时，为保持电中性，结构中出现镁离子空位，这是阳离子空位。缺陷方程为：



类似这种固溶体的情况还有MgCl₂固溶到LiCl中，CaCl₂固溶到KCl中，Fe₂O₃固溶到FeO中等。

置换型固溶体中的“组分缺陷”

- 产生阴离子空位：CaO加入到ZrO₂中，其中Ca²⁺→Zr⁴⁺时，如果保持电中性出现阴离子空位。缺陷反应如下：



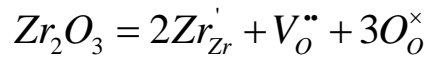
- 产生间隙阴离子：比如YF₃掺杂CaF₂，可以产生F间隙离子，化学式可写为Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}。另外一个例子是UO_{2+x}，化学式可写为(U⁴⁺)_{1-x}(U⁶⁺)_xO_{2+x}。
- 产生间隙阳离子：一个典型例子是石英中的Si⁴⁺被Al³⁺取代，碱金属离子比如Li⁺进入间隙位

置换型固溶体中的“组分缺陷”

- 具体出现那种组分缺陷需要实验测试来确定。有时与生成时缺陷的热力学条件有关，比如温度、气氛，如：氧化钙溶入氧化锆时，在低温1600℃以下形成氧空位补偿，在高温1800℃则出现钙离子间隙补偿。
- 阴离子进入间隙较少，因阴离子半径大，形成间隙离子时会使晶体结构不稳定，但萤石型结构的材料可能会形成阴离子间隙。
- 不等价置换产生“组分缺陷”的目的是为了制造不同材料的需要，比如由于产生空位或间隙使晶格显著畸变，使晶格活化，降低难熔氧化物的烧结温度，有时需要提高材料的热稳定性。

非化学计量化合物

- 一些化合物的组分偏离了简单的固定比例关系，这些化合物被称为非化学计量化合物。这些非化学计量化合物可看成同一种离子高价态和低价态之间的不等价置换。其产生缺陷的浓度与气氛的性质和气氛分压有着密切关系，一般会产生电子或空穴缺陷保持电中性。
- 比如 ZrO_{2-x} ，由于环境中的氧不足，氧可以从晶格中逃逸到大气中，从化学观点看，化合物可看成四价态和三价态氧化物的固溶体。



- 四种非化学计量化合物

间隙型固溶体

影响间隙型固溶体的条件有：

- 溶质原子尺寸小和基质晶体结构中存在的间隙大小是形成间隙型固溶体主要影响因素，比如在面心立方结构MgO中，氧八面体间隙都已被Mg离子占满，只有氧四面体间隙是空的。在TiO₂中，有二分之一的八面体空隙是空的。在萤石结构中，氟离子作简单立方排列，而正离子Ca²⁺只占据了有立方体空隙的一半，在晶胞中有一个较大的间隙位置。在沸石之类的具有网状结构的硅酸盐结构中，间隙就更大，具有隧道型空隙。因此，对于同样的外来杂质原子，可以预料形成填隙式固溶体的可能性或固溶度大小的顺序将是沸石>萤石>TiO₂>MgO。实验证明是符合实际的。

间隙型固溶体

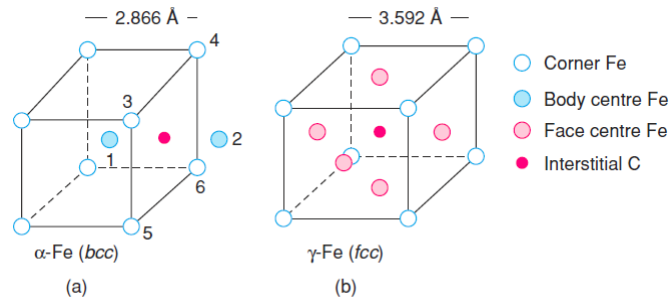
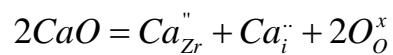


Figure 2.12 Interstitial sites for carbon in (a) α -Fe and (b) γ -Fe.

- α -Fe中碳原子与1和2Fe原子的间距只有1.433埃，而 γ -Fe的间距均为1.796埃。 α -Fe中碳原子的固溶度<0.1wt%，而 γ -Fe可达2.06wt%。

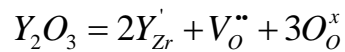
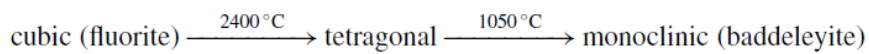
间隙型固溶体

- 外来杂质原子进入间隙时，必然引起晶体结构中电价的不平衡，有时可以通过生成空位或产生部分取代或离子的价态变化来保持电价平衡。
- 举例：当CaO加入 ZrO_2 ，1800°C高温下可发生下列反应



固溶体应用举例：

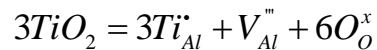
- ZrO_2 是一种高温耐火材料，熔点近 $2700^\circ C$ ，但在约 $1050^\circ C$ 发生四方和单斜相之间的相变时伴随很大的体积收缩（约9%），这对高温结构材料是致命的。若加入 Y_2O_3 ，则和 ZrO_2 形成固溶体，可以降低相变温度，形成部分稳定四方相或完全稳定立方相的材料，体积效应减少，使 ZrO_2 成为一种很好的高温结构材料。



- 离子导体

固溶体应用举例：

- 形成固溶体后，有利于固相反应进行。如 Al_2O_3 熔点高（ $2050^\circ C$ ），不利于烧结，若加入 TiO_2 ，可使烧结温度下降到 $1600^\circ C$ ，这是因为 Al_2O_3 与 TiO_2 形成固溶体， Ti^{4+} 置换 Al^{3+} 后，带正电，为平衡电价，产生了正离子空位，加快扩散，有利于烧结进行。



- Al_2O_3 中添加少量的 Cr_2O_3 （0.5wt%-2wt%），可使得材料具有激光性质的红宝石。

固溶体应用举例：

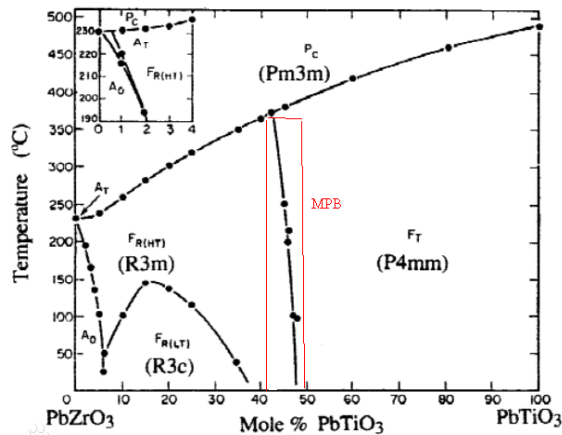


Fig. 1. PbZrO₃-PbTiO₃ (PZT) subsolidus phase diagram (from Jaffe *et al.*).

PbZrO₃可以提高
PbTiO₃的压电性能：
准同型相界

研究固溶体的方法

X-ray衍射是研究固溶体的常用方法，主要采用几种方式：

- 通过X-ray衍射图谱找出固溶体的一些标志性的衍射峰。
- 通过X-ray衍射确定晶体结构的晶胞参数，构建晶胞参数与组分关系。一般而言，加入小尺寸离子降低晶胞参数，而加入大尺寸离子增加晶胞参数。
 - 点阵常数与成分的关系—Vegard's定律：晶胞参数正比于固溶体的组分。但实际固溶体中经常偏离这个规律。
- 通过X-ray衍射的一些技术（Rietvelt refinement) 还可以确定离子、空位或者间隙离子的位置。
- 通过X-ray衍射主要问题是不够精确，研究低组分的固溶体比较困难。

研究固溶体的方法

- 通过结合X-ray衍射，并测量固溶体的密度，可以确定固溶体的缺陷类型。
- 写出生成不同类型固溶体的缺陷反应方程，根据缺陷方程计算出杂质浓度与固溶体密度的关系，并画出曲线，然后把这些数据与实验值相比较，哪种类型与实验相符合即是什麼类型。其基本步骤包括：
 - 写出可能形成固溶体的缺陷方程。
 - 写出固溶体的化学式。
 - 根据X-ray衍射确定的晶格参数计算理论密度。
 - 理论密度与实测密度比较，确定固溶体类型。

研究固溶体的方法

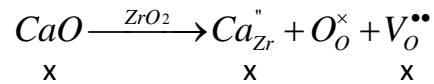
- 理论密度计算公式

$$\text{理论密度 } d_{\text{理}} = \frac{\text{固溶体的晶胞质量 } W}{\text{晶胞体积 } V}$$

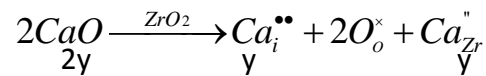
- 晶胞质量的计算方法：先写出可能的缺陷反应方程式；根据缺陷反应方程式写出固溶体的化学式；由化学式各种元素的组成，可计算固溶体的摩尔质量M，那么一个分子的质量 $m=M/\text{阿佛加德罗常数 } N_0$ 。
- 根据固溶体的结构信息，可以知道一个单胞包含的分子数n
- 据此，计算出晶胞质量 $W=nm$
- 晶胞体积可根据X射线衍射确定。

研究固溶体的方法

- 以CaO加入到ZrO₂中为例，以1mol为基准，掺入xmol CaO。如果形成置换式固溶体，其缺陷方程为：



- 化学式可写为：Zr_{1-x}Ca_xO_{2-x}
- 形成间隙式固溶体，缺陷方程为：



- 间隙型固溶体的化学式为：Zr_{1-y}Ca_{2y}O₂
- x、y为待定参数，可根据实际掺入量确定。

研究固溶体的方法

- 以添加了15mol%的CaO的ZrO₂固溶体为例。置换式固溶体，化学式 Zr_{1-x}Ca_xO_{2-x} 即 Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}，ZrO₂属立方晶系，萤石结构，一个晶胞中的分子数为Z=4，晶体结构为立方结构

$$\begin{aligned} \text{晶胞质量} W &= \frac{4 \times \frac{0.15}{1} \times M_{\text{Ca}^{2+}} + 4 \times \frac{0.85}{1} \times M_{\text{Zr}^{4+}} + 8 \times \frac{1.85}{2} \times M_{\text{O}^{2-}}}{6.022 \times 10^{23}} \\ &= 75.18 \times 10^{-23} (\text{g}) \end{aligned}$$

- X射线衍射分析晶胞常数 a=5.131埃，晶胞体积 = a³=135.1 × 10⁻²⁴cm³
- 所以

$$d_{\text{理}} = \frac{W}{V} = \frac{75.18 \times 10^{-23}}{135.1 \times 10^{-24}} = 5.565 \text{ g/cm}^3$$

Ca: 40.08; Zr: 91.22; O: 15.99

研究固溶体的方法

- 如果是填隙型固溶体，密度是多少？分子式 $Zr_{0.925}Ca_{0.15}O_2$

$$\text{晶胞质量 } W = \frac{4 \times \frac{0.15}{1} \times M_{Ca^{2+}} + 4 \times \frac{0.925}{1} \times M_{Zr^{4+}} + 8 \times \frac{2}{2} \times M_{O^{2-}}}{6.022 \times 10^{23}}$$

$$= 81.32 \times 10^{-23} (g)$$

$$d_{理} = \frac{W}{V} = \frac{81.32 \times 10^{-23}}{135.1 \times 10^{-24}} = 6.02 g / cm^3$$

研究固溶体的方法

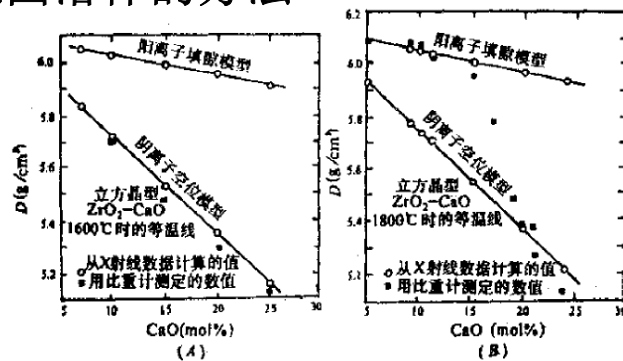


图 2-50 添加 CaO 的 ZrO₂ 固溶体的密度与 CaO 含量的关系

(A) 1600°C 的淬冷试样； (B) 1800°C 的淬冷试样 (在 1600°C 时，每添加一个 Ca²⁺ 就引入一个氧空位；在 1800°C 时，缺陷的类型随着组成而发生明显的变化)

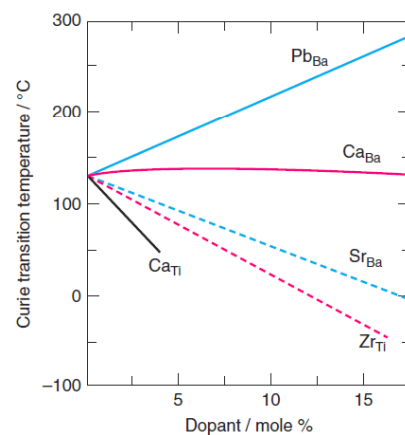
- 实验测量材料的密度为 5.477 g/cm³，与置换型固溶体的理论密度十分接近，因此可以判断为置换型固溶体。
- 不同温度下，产生缺陷的类型是不同的

研究固溶体的方法

- 实验测量密度的方法有多种：
 - 是用比重瓶排水法测量体积，测量密度，可以得到固溶体密度。
 - 或者在容器中存在比重逐渐变化的液体，在固溶体放入，当固体悬浮时，液体的密度与固溶体密度相等。
 - 或者利用压缩空气的方法，在同样压强下，比较放入固体和不放入固体样品室气体体积的不同，确定体积

研究固溶体的方法

- 形成固溶体以后物理性能会发生很大的变化，特别是相变特征，可以用热分析的方法，比如差热分析进行研究。
- BaTiO_3 的铁电-顺电相变温度在 125°C ，形固溶体后对相变温度有很大影响。



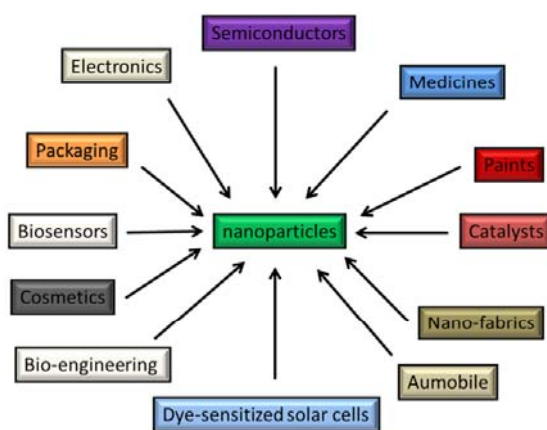
不同掺杂对 BaTiO_3 的铁电-顺电相变温度的影响

TiO₂的缺陷化学

References:

1. “The Defect Chemistry of Metal Oxides” D. M. Smyth, 西安交通大学出版社
2. “Defects and Transport in Crystalline Solids”, Truls Norby, University of Oslo, Spring

二氧化钛



TiO₂的应用

TiO₂中存在的缺陷的分析

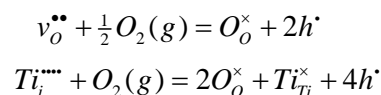
- 金红石结构的TiO₂
- 可能的本征缺陷分析：
 - 从晶体结构而言，氧离子近似于六方密堆，形成间隙氧比较困难，因此反Frenkel缺陷比较难于形成。
 - 其他可能的本征缺陷可能为：
 - Frenkel缺陷（或无序）： $Ti_{Ti}^{\times} = Ti_i^{\bullet\bullet\bullet} + V_{Ti}^{\bullet}$
 - Schottky缺陷（或无序）： $0 = 2V_O^{\bullet\bullet} + V_{Ti}^{\bullet}$
- 无法从理论预测哪一种本征缺陷占主导，理论计算的生成焓：Schottky缺陷 < 阴离子Frenkel缺陷 < 阳离子Frenkel缺陷，与实验结果不符。



TiO₂中存在的缺陷的分析

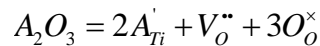
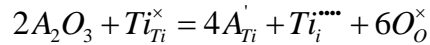
非化学计量氧化物:

- TiO₂可以被还原，但难以被氧化，其可能的缺陷方程为：
 - 缺氧氧化物： $O_o^{\times} = v_o^{\bullet\bullet} + 2e' + \frac{1}{2}O_2(g)$
 - 富金属氧化物： $2O_o^{\times} + Ti_{Ti}^{\times} = Ti_i^{\bullet\bullet\bullet} + 4e' + O_2(g)$
- 下面的缺陷形成比较困难：
 - 富氧氧化物： $\frac{1}{2}O_2(g) = O_i^{\bullet} + 2h^{\bullet}$
 - 缺金属氧化物： $O_2(g) = V_{Ti}^{\bullet\bullet} + 2O_o^{\times} + 4h^{\bullet}$
- 在氧化气氛下可以发生下面的反应：

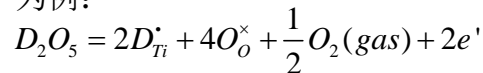


TiO₂中存在的缺陷的分析

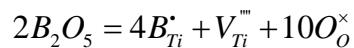
- TiO₂中的Ti为四价，因此低价掺杂几乎不可避免。
- 由于TiO₂中难以形成空穴，低价掺杂造成的缺陷主要由离子性的缺陷电荷平衡，其可能的缺陷方程为（以A₂O₃为例）：



- 高价掺杂的TiO₂容易形成自由电子，可能的缺陷方程为（以D₂O₅）为例：



当然，金属空位也可能为平衡掺杂缺陷电荷的点缺陷：



TiO₂中存在的缺陷的分析

- 问题的提出：

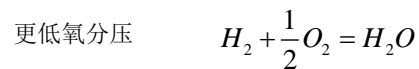
对于TiO₂中本征缺陷，Frenkel缺陷和Schottky缺陷，哪一种是TiO₂易于产生的？

如果是Frenkel缺陷，那么受主掺杂的电荷将由钛间隙缺陷平衡，在还原气氛下将产生富金属氧化物；反之，如果是Schottky缺陷，则将由氧空位平衡受主掺杂缺陷，产生的氧化物为缺氧氧化物。

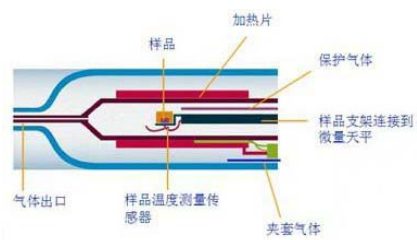
- 实验表明，TiO₂中比较容易产生的本征缺陷是Frenkel缺陷。

称重的方法确定组分

- 可利用称重的方法，确定TiO₂在还原的气氛下失去的重量——来源于组分中氧的缺失。
- 方法是一定量的样品在高温下以及所研究的氧分压下进行平衡，然后急冷到室温下，因为室温下的达到平衡所需时间长，所测量到的失重可认为是在高温特定氧分压下平衡所造成的。
- 氧分压的控制利用以下反应平衡控制：



称重的方法确定组分



热重分析示意图

- 可以直接在高温下控制氧分压称重。
- 气体的流动会影响测量的准确性。
- 称重的方法的准确性受制于天平的精度：形成 TiO_{1.9998}, 10g的样品失重 0.0004g, 1g失重0.00004g.

称重的方法确定组分

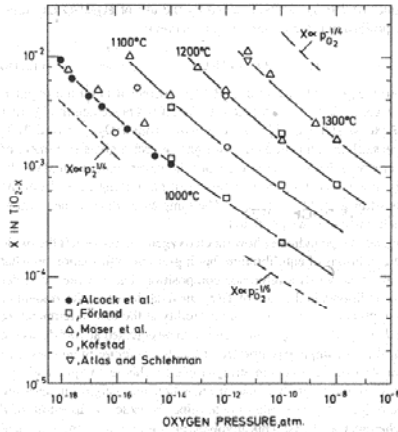


Figure 12.1 The value of x in TiO_{2-x} determined from thermogravimetric measurements by several investigators. (Reproduced from Kofstad, 1972, by permission of the editors.)

- 从失重与氧分压的变化关系，可以推测出氧化物从组分上看是失氧的（无法分析时缺氧氧化物还是富金属），而不是富氧的，与前面分析结论是一致的。
- 温度越高，失氧越多。最多可偏离化学计量大约0.02，即 $\text{TiO}_{1.98}$
- 参考组分：1000°C和1 atm下，重量不变

电导率

- 点缺陷一般带电，研究缺陷浓度与温度或者氧分压关系经常研究材料导电性能与温度或者氧分压的关系。
- 回顾：电流密度 j 与所施加电场 E 关系：

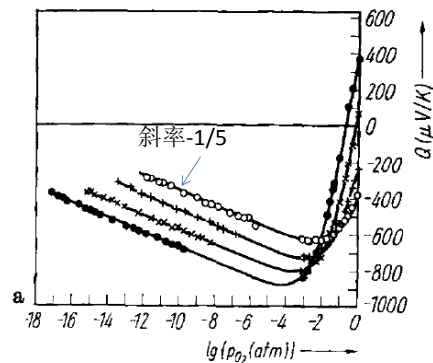
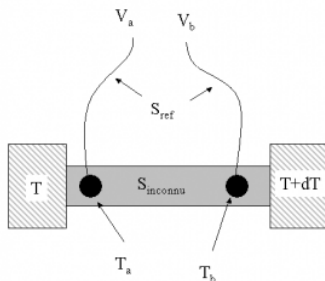
$$j = \sigma E$$

- 电导率与载流子浓度 n ，带电量 Q 以及迁移率成正比：

$$\sigma = nQu$$

- 载流子可以为电子、空穴以及一些离子。而电子和空穴的迁移率是不同的。
- 与称重的方法相比，更为准确。

载流子种类的确定



Seebeck 系数的测量

TiO₂不同温度下的Seebeck系数

p型半导体n型半导体的温差电动势方向相反。因为当温度升高时，载流子密度和速度都增加，它们由热端扩散到冷端，如果载流子是空穴，则热端缺少空穴，冷端有积累空穴，冷端电势较高，形成由冷端指向热端的电场；如果载流子是电子，则热端缺少电子，冷端积累电子，热端电势高，冷端电势低。这样，由半导体的温差电方向可以判断半导体的导电类型。Seebeck系数：

$$Q = \frac{-k}{e} \left(\ln \frac{N_c}{n} + A_n \right) \propto \ln(n)$$

TiO₂电导率

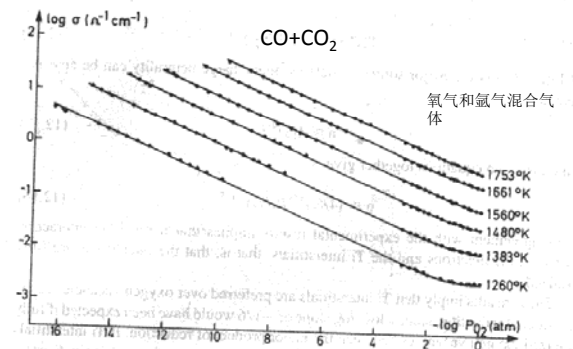
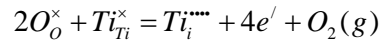


Figure 12.2 The equilibrium electrical conductivity of an undoped TiO₂ single crystal as a function of oxygen activity. (Reproduced from Baumard et al., 1975, by permission of Masson Editeur.)

- 电导率随氧分压得降低而增大—n型导电
- 电子迁移率载流子浓度变化不大，电导率的变化反应了载流子浓度变化
- 在低氧分压下电导率与氧分压的曲线的斜率为-1/5。

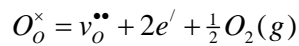
缺陷种类的分析

- 如果还原气氛下产生间隙金属缺陷:



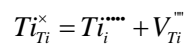
$$[Ti_i^{\bullet\bullet}]n^4 P_{O_2} = K_n \Rightarrow n \approx (4K_n)^{1/5} P_{O_2}^{-1/5}$$

- 如果产生氧空位:



$$[V_o^{\bullet\bullet}]n^2 P_{O_2}^{1/2} = K_{vo} \Rightarrow n \approx (2K_{vo})^{1/3} P_{O_2}^{-1/6}$$

- 根据实验结果, 我们可以判断在还原气氛下产生间隙钛缺陷, 而其本征缺陷为Frenkel缺陷:

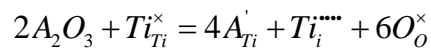


TiO₂电导率

- 根据生成间隙金属的缺陷方程, 获得 $\log n \sim \ln P_{O_2}$ 的斜率为-1/5, 与实验结果一致。
- TiO₂的非化学计量氧化物为富金属氧化物。
- 化学计量缺陷为Frenkel缺陷。

较高氧分压下的缺陷

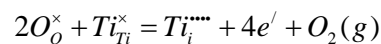
- 较高氧分压下，电导率与氧分压的log-log图的斜率为-1/4。
- 在材料原料中，低价的金属几乎不可避免，如果这些杂质离子产生的缺陷对缺陷平衡没有影响，这需要杂质离子的浓度小于1 ppm，这几乎是不可能的。
- 几乎必然存在着低价的掺杂离子（比如 Al^{3+} ， Fe^{3+} ， Mg^{2+} ），缺陷方程（以三价离子为例）为：



掺杂缺陷

- 存在杂质离子的情况下，在较高氧分压下：

$$[A_{Ti}'] = 4[Ti_i^{\bullet\bullet}] = \text{常数}$$

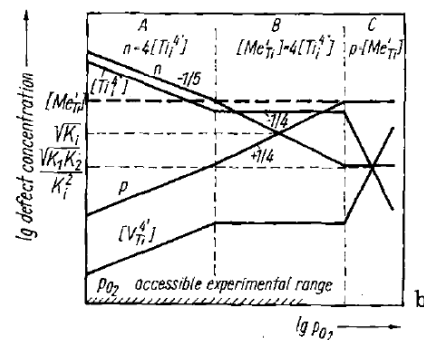


$$[Ti_i^{\bullet\bullet}] n^4 P_{O_2} = K_n$$

- 所以我们得到：

$$n \approx \left(\frac{4K_n}{[A_{Ti}']} \right)^{1/4} P_{O_2}^{-1/4}$$

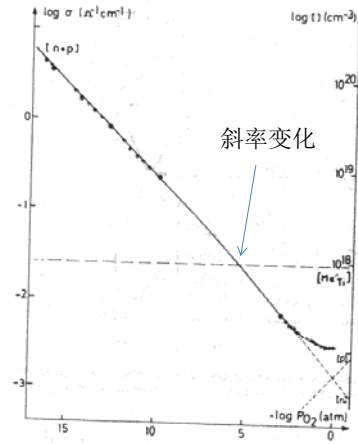
$$p \approx K_i \left(\frac{4K_n}{[A_{Ti}']} \right)^{-1/4} P_{O_2}^{1/4}$$



低价掺杂的 TiO_2 的Brouwer图

电导率

- 根据掺杂缺陷的预测结果，可以比较好的拟合试验结果。
- 恒定浓度 Fe_2O_3 掺杂也获得了类似的结果。
- 上述结果支持了 TiO_2 中易于产生间隙钛缺陷。
- 斜率变化点对应点和补偿机制的变化，可以确定掺杂缺陷浓度（几十ppm），因此，曲线上斜率的变化是由于原料中的低价杂质元素造成的（比如 Al_2O_3 ， Fe_2O_3 等）



利用缺陷化学对的拟合电导率的测量结果

其他证据

- 研究发现在 1 到 10^{-6} atm氧分压范围内（钛间隙缺陷为平衡掺杂缺陷的点缺陷），氧的扩散系数不变，氧空位的浓度与氧分压无关。

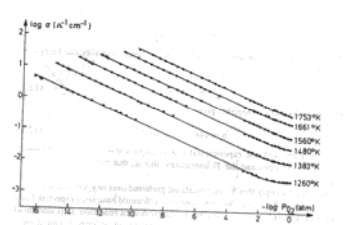
$$[A_{Ti}'] = 4[Ti_i^{''''}] = \text{常数}$$

$$Ti_{Ti}^{\times} = Ti_i^{''''} + V_{Ti}^{''}$$

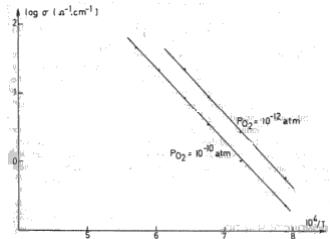
$$0 = 2V_O^{''} + V_{Ti}^{''}$$

- TiO_2 中一半的氧八面体被占据，未占据的八面体在 $[001]$ 方向形成一个通道。研究发现，还原后这些通道部分被堵塞了，因此存在着钛间隙缺陷。

电导率测量—其他信息



不同温度下logσ与logP_{O2}关系



不同氧分压下logσ与1/T关系

- 根据电导率与温度的关系，可得缺陷方程的生成焓

$$n \approx (4K_n)^{1/5} P_{O_2}^{-1/5} = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_n}{5kT}\right) P_{O_2}^{-1/5}$$

$$\Delta H_n \sim 10.6eV$$

- 根据电导率，结合热重分析获得的载流子浓度，获得TiO₂种电子的迁移率： $2O_o^x + Ti_{Ti}^x = Ti_i^{\bullet\bullet} + 4e^- + O_2(g)$

$$\sigma = nQu$$

低价掺杂TiO₂

- 低价掺杂对缺陷的影响

$$\sigma = nQu$$

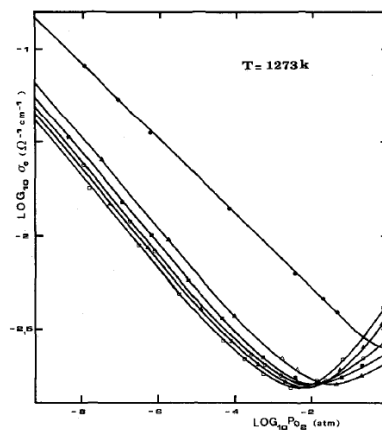
$$n \approx \left(\frac{4K_n}{[A_{Ti}]} \right)^{1/4} P_{O_2}^{-1/4}$$

$$p \approx K_i \left(\frac{4K_n}{[A_{Ti}]} \right)^{-1/4} P_{O_2}^{1/4}$$

n、p电导率相同时的氧分压与掺杂浓度关系（反比关系）：

$$P_{O_2}^0 = 4 \left(\frac{\mu_n}{\mu_p} \right)^2 \frac{K_n}{K_i^2 [A_{Ti}]}$$

- 理论预测与实验结果符合的比较好。如果氧空位呢？



不同浓度的Cr掺杂对电导率vs.氧分压的影响，从上到下的曲线对应的掺杂量分别为0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05。

低价掺杂TiO₂

$$O_o^x = v_o^{\bullet\bullet} + 2e' + \frac{1}{2}O_2(g)$$

$$[A_{Ti}'] = 2[V_o^{\bullet\bullet}] = \text{常数}$$

$$[V_o^{\bullet\bullet}]n^2 P_{O_2}^{1/2} = K_{vo} \Rightarrow n \approx \left(\frac{2K_{vo}}{[A_{Ti}']}\right)^{1/2} P_{O_2}^{-1/4}$$

$$p = K_i \left(\frac{2K_{vo}}{[A_{Ti}']}\right)^{-1/2} P_{O_2}^{1/4}$$

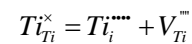
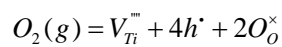
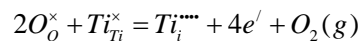
- 当p和n电导率相同时

$$\mu_n \left(\frac{2K_{vo}}{[A_{Ti}']}\right)^{1/2} P_{O_2}^{-1/4} = \mu_p K_i \left(\frac{2K_{vo}}{[A_{Ti}']}\right)^{-1/2} P_{O_2}^{1/4}$$

- 此时的氧分压为 $P_{O_2} = \left(\frac{\mu_n}{\mu_p}\right)^2 \left(\frac{2K_{vo}}{K_i[A_{Ti}']}\right)^2$

高价掺杂TiO₂的Brouwer图

- Nb掺杂相关的缺陷反应



$$0 = h' + e'$$

- 三个区域:

- 区域1: n与氧分压关系斜率-1/5
- 区域2: n与氧分压无关
- 区域3: n与氧分压关系斜率-1/4

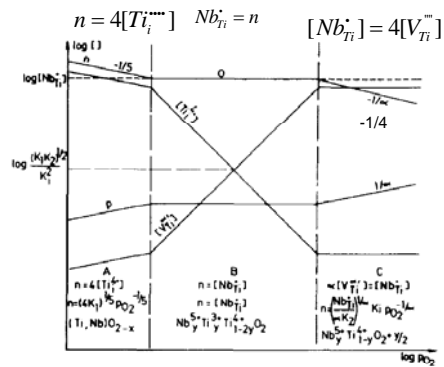
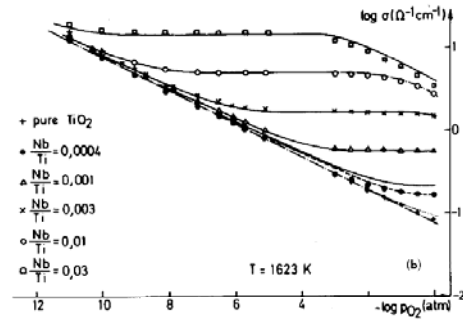


FIG. 1. A plot showing the variation of the defect concentrations vs oxygen pressure in Nb doped rutile, with the following assumptions: $[Nb_{Ti}^{\bullet}] \gg K_1^{1/2} \gg (K_1 K_2)^{1/2} K_T^{-2}$, and $\alpha = 4$.

高价掺杂的TiO₂电导率

- 三个区域：
 - 区域1：电导率随氧分压的降低而升高。
 - 区域2：电导率不随氧分压变化，也不随温度变化。
 - 区域3：电导率随氧分压降低而降低。在高掺杂浓度这一区域更为明显。



Nb掺杂的TiO₂电导率与氧分压的关系

电导率与掺杂缺陷浓度的关系

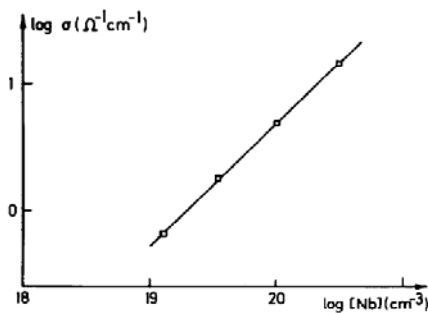


FIG. 3. The variation of electrical conductivity vs Nb content at 1273 K and $p_{O_2} = 10^{-10}$ atm.

- 在区域2，电导率与掺杂缺陷浓度成线性关系。而且与温度无关，验证了区域2是掺杂缺陷控制的区域。

TiO₂的离子电导率

- 在高温下，TiO₂除了电子和空穴导电，还表现出一定的离子电导：在TiO₂上施加直流电压，阴极重量增加，阳极重量降低。
- 实验结果表明电导的激活能为2.7eV，远高于氧空位导电的激活能。
- 离子导电机制为钛间隙离子导电。

结论

- TiO₂在还原气氛下，氧空位和间隙钛两种缺陷中，更易于产生间隙钛缺陷。
- 实验中观测到多个证据证明间隙钛是还原产生主要的点缺陷：
 - 在低氧分压下，实验测量到的电导率和氧分压的log-log图的斜率为-1/5，如果为氧空位，斜率应为-1/6。
 - 对于低价掺杂（受主掺杂），电导率的最低点的氧分压值与掺杂缺陷量成反比，进一步验证了间隙钛是还原产生主要的点缺陷。
 - 其他证据，比如为还原前空的氧八面体通道还原后被部分的阻塞了。
 - 阴极电场下重量增加。

BaTiO₃的缺陷化学和应用

References:

1. "The Defect Chemistry of Metal Oxides" D. M. Smyth, 西安交通大学出版社
2. "Defects and Transport in Crystalline Solids", Truls Norby, University of Oslo, Spring

电容器

由两层导电物质（一般是金属）和一层介电材料或其他能够储存电能物质形成的结构。



Leyden Jar



浸润蜡的纸电容器



云母电容器



电解质电容器



陶瓷电容器

介电性能

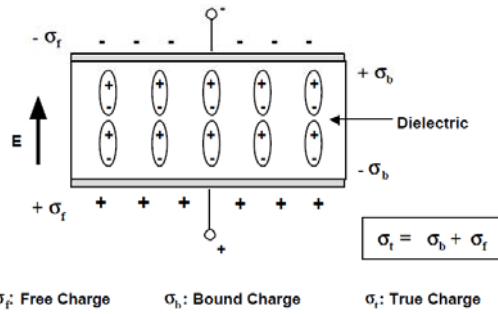
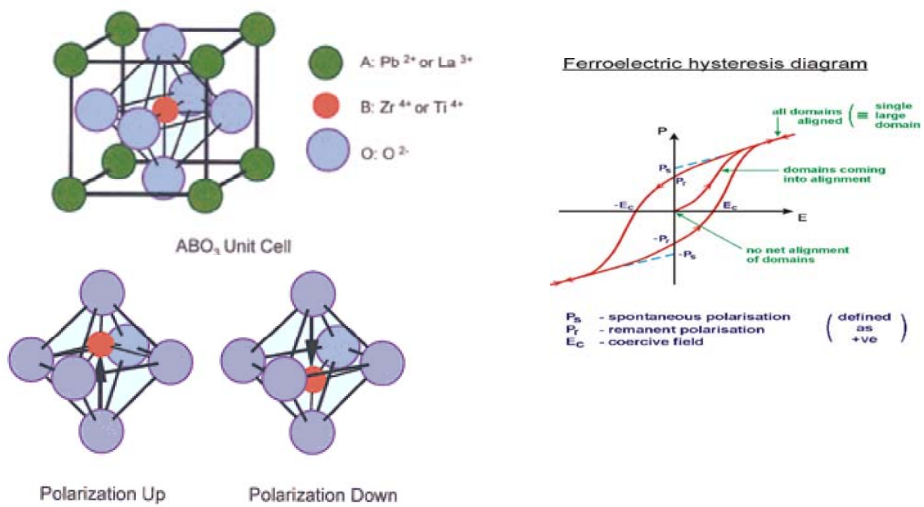


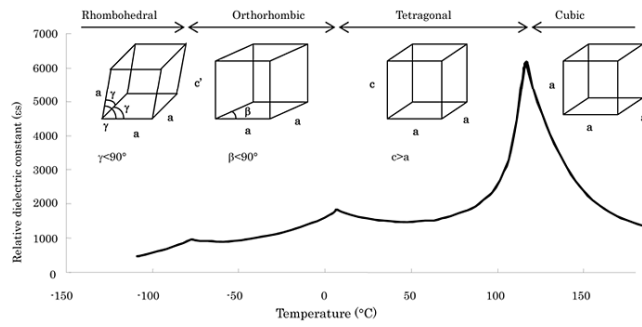
Fig. 1.2 Charge accumulation in a dielectric capacitor.

$$D = \epsilon_0 E + P = \epsilon \epsilon_0 E.$$

铁电性



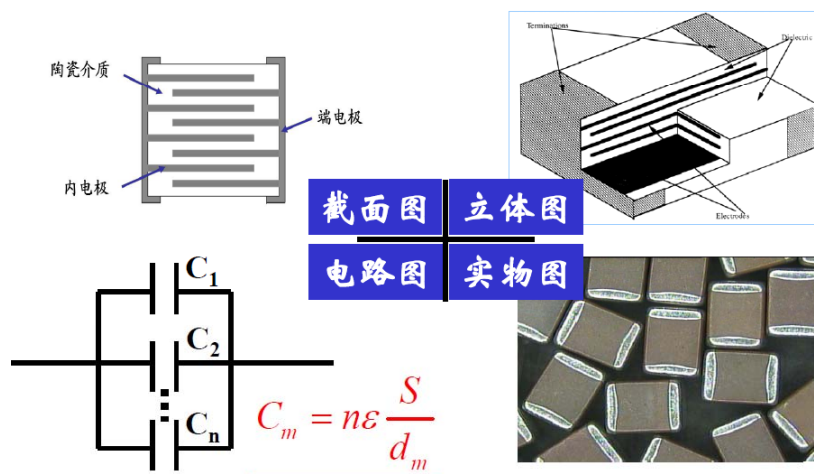
BaTiO₃的介电性能



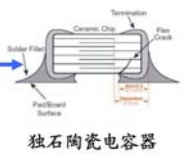
BaTiO₃介电系数与温度的关系

- 钛酸钡是典型的铁电材料，其介电系数可达几千到上万。

多层陶瓷电容器(MLCC)的结构



多层电容器在电子产品中的应用



独石陶瓷电容器

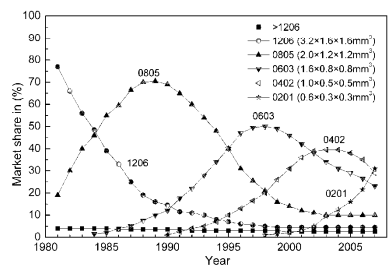


- 每年消耗10,000吨以上的 BaTiO₃ 粉体，生产出1.2 ×10¹² 以上个多层电容器。

发展趋势

表：独石陶瓷电容器膜厚发展趋势

年	93	96	98	01	05
层厚 (产品尺度)	6μm	5μm	4μm	2μm	1μm
层厚 (实验尺度)	4μm	3μm	2μm	1μm	<1μm
层数 (产品尺度)	180	230	300	500	1000
层数 (实验尺度)	300	400	500	1000	→

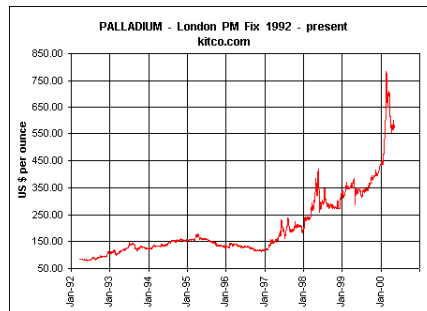
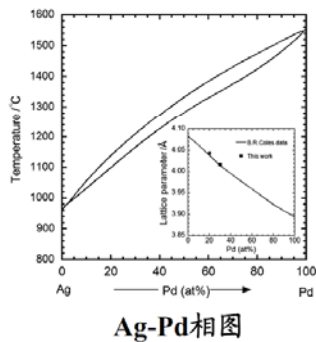


多层电容器制备过程



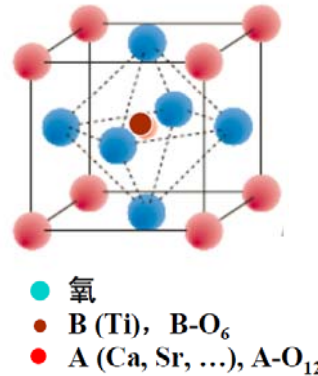
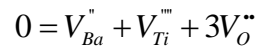
电极的需求

- 降低成本：多层电容器一般采用电极和陶瓷共烧的方法制成，需要有与陶瓷烧结温度匹配的电极材料：
 - ✓ 减少Pd的使用或使用贱金属
 - ✓ 贱金属在高温下易于氧化



BaTiO₃中存在的缺陷分析

- 其结构可描述为Ba²⁺与O²⁻密堆，Ti⁴⁺占1/4的八面体空隙。
- Ba²⁺与O²⁻由于尺寸关系，难以形成间隙缺陷，Ti原子也难以占据其他八面体空隙，因为这些八面体空隙存在着A位阳离子为近邻原子。
- 因此在BaTiO₃中Schottky缺陷比较易于产生。其缺陷方程为：



钙钛矿结构示意图

非化学计量和掺杂缺陷分析

- Ba²⁺与O²⁻处于稳定的价态，Ti⁴⁺处于最高价，无法氧化，但可以被还原，从非化学计量而言，BaTiO₃与TiO₂类似，易于产生组分上氧缺乏的氧化物（从缺陷来说位缺氧或者富金属氧化物），其导电机制为n型导电。
- 低价掺杂（受主掺杂，比如Al³⁺，Fe³⁺取代Ti⁴⁺）的电荷可以由氧空位补偿，由间隙金属缺陷和空穴补偿的可能性比较小；高价掺杂（施主掺杂，比如La³⁺取代Ba²⁺，Nb⁵⁺取代Ti⁴⁺）或阴离子掺杂（F⁻取代O²⁻，也是施主掺杂），掺杂缺陷可能由电子缺陷补偿，但不能确定是否金属空位缺陷也可以作为电荷补偿缺陷，氧间隙可以排除。

BaTiO₃的电导率测量

- 根据斜率，从低氧分压到高氧分压，三个区域：
- 低氧分压，斜率-1/6
- 提高氧分压，斜率转变为-1/4
- 高氧分压，从n型导电转变为p型导电，斜率1/4

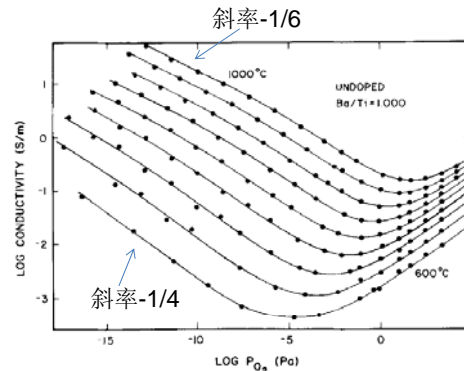
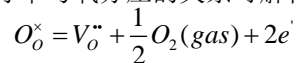


Fig. 1. Equilibrium electrical conductivity of undoped polycrystalline BaTiO₃ at $T = 600^\circ\text{C}$ to 1000°C at 50° intervals.

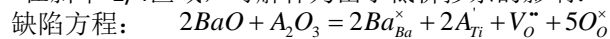
缺陷化学模型

- 低氧分压下，电导率与氧分压的关系可解释为形成氧空位



$$K_n = [V_o^{\bullet\bullet}]n^2 P_{O_2}^{1/2} \quad n = 2[V_o^{\bullet\bullet}] = (2K_n)^{1/3} P_{O_2}^{-1/6}$$

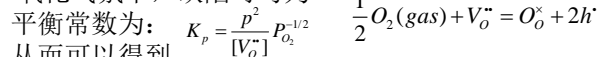
- 在斜率-1/4区域，可解释为由于低价掺杂的影响：



电中性条件： $[A_{Ti}'] = 2[V_o^{\bullet\bullet}]$

代入 K_n ，得到 $n = \left(\frac{2K_n}{[A_{Ti}']}\right)^{1/2} P_{O_2}^{-1/4}$

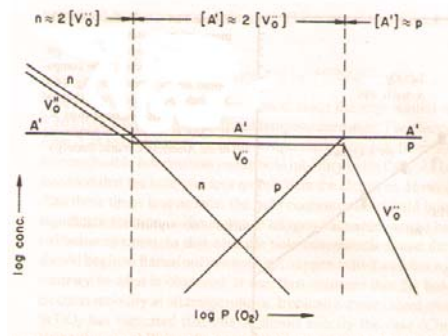
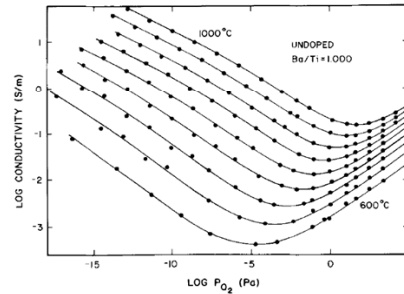
氧化气氛下，缺陷可写为



从而可以得到

$$p = \left(\frac{K_p [A_{Ti}']}{2}\right)^{1/2} P_{O_2}^{1/4}$$

缺陷化学模型

BaTiO₃的Brouwer图

实际测量的电导率图

- 依据低价掺杂得到的Brouwer图和实际测量的电导率的结果存在着比较好的一致性。

BaTiO₃的电导

- 从高温的测量结果和Brouwer图可以看到，在电导率最低点两侧，电子电导和空穴电导对称的（log-log图的斜率一个为-1/4，另外一个为+1/4）。
- 当BaTiO₃从高温的平衡状态冷却到室温，电导率出现“不对称性”：当降到室温下，在Brouwer图上，电子导电区，BaTiO₃仍保持着比较高的电导率，而在空穴导电区，BaTiO₃电导率变得很小。
- 产生原因：在降温过程中，空穴被掺杂缺陷A'捕获了，形成不带电的A^x，降低了电导率

$$A^x = A' + h \cdot$$

BaTiO₃的电导

- 对于空穴被捕获过程

$$A^{\times} = A^{\cdot} + h^{\cdot}$$

- 其平衡常数为

$$\frac{[A^{\cdot}]p}{[A^{\times}]} = K_A(T) = K'_A e^{-E_A/kT}$$

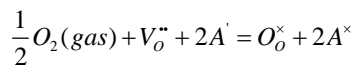
- 上式中 E_A 为电离能，其大小超过0.69 eV，比较大，所以在接近室温，空穴大部分被捕获了，电导率极大的降低。上述几种缺陷的关系： $[A^{\cdot}] \gg [A^{\times}] \gg p$
- 空穴是在氧化气氛下产生的，考虑空穴被捕获，缺陷方程可由原来的

$$\text{写为} \quad \frac{1}{2} O_2(\text{gas}) + V_o^{\cdot\cdot} = O_o^{\times} + 2h^{\cdot}$$

$$\frac{1}{2} O_2(\text{gas}) + V_o^{\cdot\cdot} + 2A^{\cdot} = O_o^{\times} + 2A^{\times}$$

缺陷化学模型

- 考虑被捕获的空穴

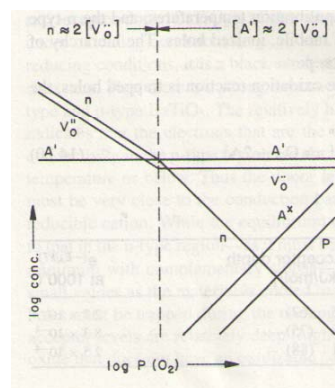


$$\frac{[A^{\times}]^2}{[A^{\cdot}]^2 [V_o^{\cdot\cdot}]} = K_{ox}(T) = K'_{ox} e^{-\Delta H_{ox}/kT}$$

$$[A^{\cdot}] = 2[V_o^{\cdot\cdot}]$$

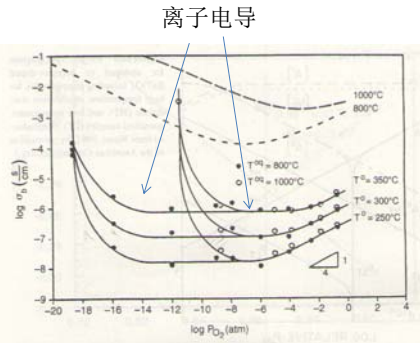
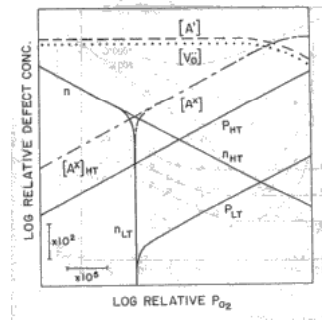
得到

$$[A^{\times}] = \left(\frac{K'_{ox}}{2}\right)^{1/2} [A^{\cdot}]^{3/2} e^{-\Delta H_{ox}/2kT} P_{O_2}^{1/4}$$



考虑被捕获的空穴的Brouwer图

实验结果



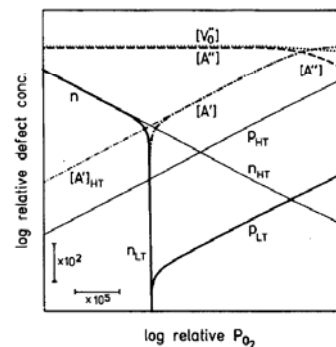
考虑被捕获的空穴的Brouwer图，以及在低温下的电子和空穴浓度

实验测量得到的电导率与氧分压得关系

- 由于在低温下空穴被缺陷捕获，当在p型导电区所在氧分压下在高温下平衡后，降到低温下，BaTiO₃变为绝缘体，而n型导电区仍保持较高电导率。
- 实验结果基本与预测结果相同（除了受到离子电导的干扰）

低价掺杂（受主掺杂）的应用

- 在制备BaTiO₃的过程中（需要高温烧结），如果在n型导电区的分压下烧结，室温附近，材料具有较高的电导率；如果在p型导电区的分压下制备，冷却过程中，空穴被掺杂缺陷捕获，室温附近材料具有较高的绝缘性。
- 电容器材料需要较好的绝缘性，上述结果使得在较低的氧分压制备样品成为可能，可以使用贱金属比如Ni作为电极



考虑被捕获的空穴的Brouwer图，以及在低温下的电子和空穴浓度

低价掺杂（受主掺杂）的应用

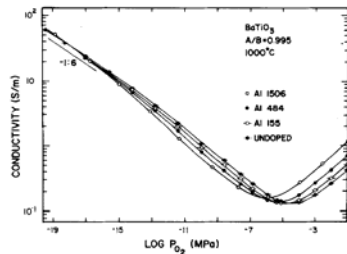
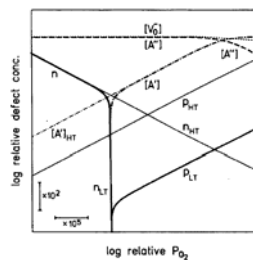


Fig. 1. Equilibrium electrical conductivity of undoped and Al-doped BaTiO₃ at 1000°C. Concentrations of Al in ppm molar (gram atoms Al per 10⁷ formula weights BaTiO₃).



- 高温下，电导率最低点对应于 $n=p$

$$n = \left(\frac{2K_n}{[A_{Ti}]}\right)^{1/2} P_{O_2}^{-1/4}$$

$$p = \left(\frac{K_p[A_{Ti}']}{2}\right)^{1/2} P_{O_2}^{1/4}$$

所以此时的氧分压为

$$P_{O_2}^0 = \frac{4K_n}{K_p[A_{Ti}]^2}$$

- 对于低温下，电导率最低点对应于

$$[A^x] = n$$

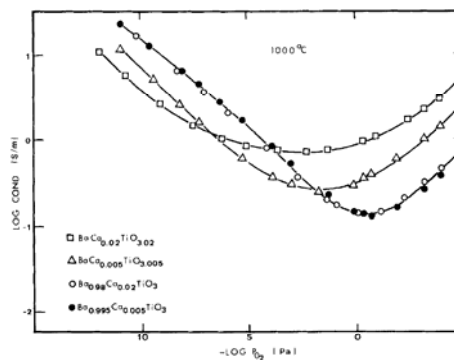
$$[A^x] = \left(\frac{K'}{2}\right)^{1/2} [A]^{3/2} e^{-\Delta H_{ox}/2KT} P_{O_2}^{1/4}$$

$$P_{O_2}^0 = \frac{4K_n}{K_{ox}[A_{Ti}]^4}$$

- 可以通过调整缺陷浓度调整电导率最低点氧分压

实例

- 世界上第一家使用贱金属Ni作为多层电容器的公司为日本村田(Murata)公司，他们使用的组分为 $[(Ba_{1-x}Ca_x)]_mTiO_3$ ，其中 $m > 1$ 。
- 主要原因是Ca进入Ti位，形成受主掺杂
 $BaO + CaO = Ba_{Ba}^x + Ca_{Ti}^+ + V_O^{2-} + 2O_O^x$
- 高掺杂量可以使得电导率最低点向低氧分压移动，与缺陷化学预测类似。



不同组分Ca掺杂BaTiO₃陶瓷电导率与氧分压关系

实例

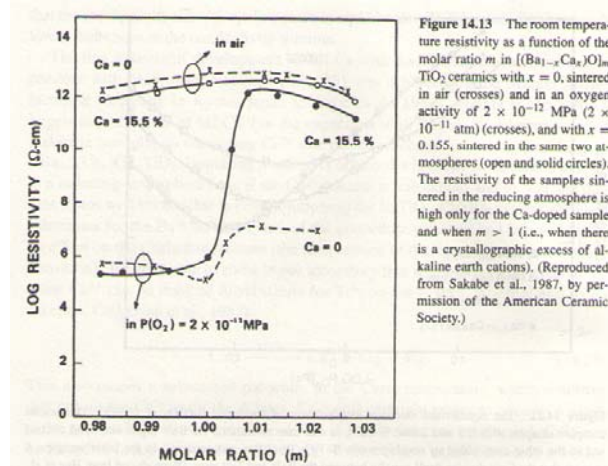


Figure 14.13 The room temperature resistivity as a function of the molar ratio m in $(Ba_{1-x}Ca_x)O)_m TiO_2$ ceramics with $x = 0$, sintered in air (crosses) and in an oxygen activity of 2×10^{-11} MPa (2×10^{-11} atm) (crosses), and with $x = 0.155$, sintered in the same two atmospheres (open and solid circles). The resistivity of the samples sintered in the reducing atmosphere is high only for the Ca-doped sample and when $m > 1$ (i.e., when there is a crystallographic excess of alkaline earth cations). (Reproduced from Sakabe et al., 1987, by permission of the American Ceramic Society.)

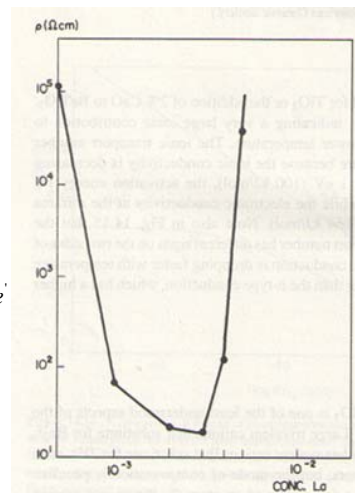
- Ca掺杂可以使BaTiO₃在 2×10^{-11} atm制备，仍保持很好的绝缘电阻

高价掺杂（施主掺杂）

- 高价掺杂在不同掺杂浓度下会产生不同的电荷补偿机制。
- 在低浓度下，电子补偿掺杂缺陷，以La掺杂BaTiO₃为例：

$$La_2O_3 + 2TiO_2 = 2La_{Ba}^{\cdot} + 2Ti_{Ti}^{\times} + 6O_O^{\times} + \frac{1}{2}O_2(gas) + 2e^-$$
- 如果掺杂浓度比较高，钛空位补偿掺杂缺陷，以铌掺杂为例

$$2La_2O_3 + 3TiO_2 = 4La_{Ba}^{\cdot} + V_{Ti}^{\square} + 3Ti_{Ti}^{\times} + 12O_O^{\times}$$



不同浓度La掺杂BaTiO₃电阻率与La浓度的关系

BaTiO₃的高价（施主掺杂）掺杂

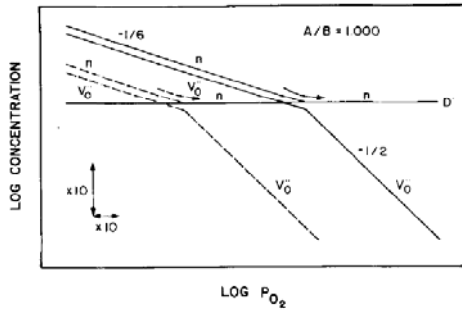


Fig. 3. Ideal defect diagram for donor-doped BaTiO₃ at temperatures T_1 (solid line) and T_2 (dashed line) with $T_1 > T_2$; logarithmic slopes are indicated.

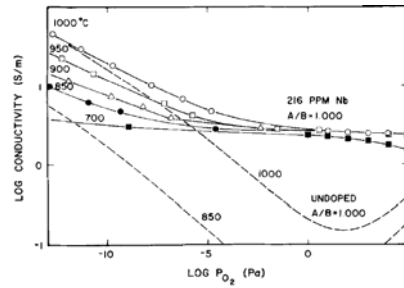
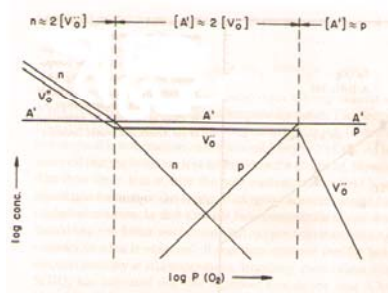


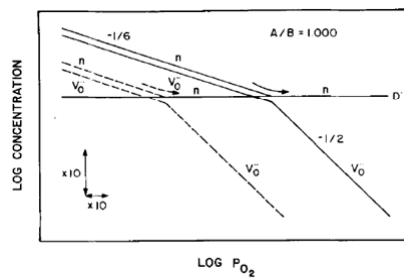
Fig. 4. Equilibrium electrical conductivity of BaTiO₃ with Ba/Ti = Nb = 1.000 and 216 ppm Nb. Dashed lines indicate behavior of undoped BaTiO₃. Note convergence of curves for doped and undoped specimens at 1000°C at low P_{O_2} .

- 较低浓度下进行掺杂，缺陷化学预测与实验结果吻合

低价掺杂和高价掺杂的对比



低价掺杂BaTiO₃的Brouwer图

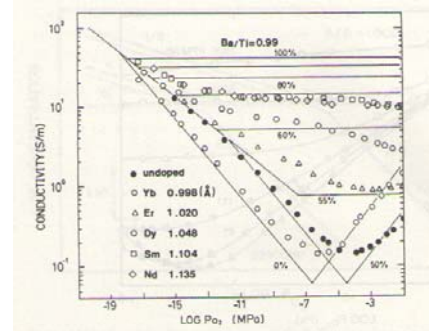


高价掺杂BaTiO₃的Brouwer图

- 典型的低价掺杂: Al₂O₃
- 典型的高价掺杂: La₂O₃

三价掺杂的BaTiO₃

- BaTiO₃中，Ba²⁺的半径0.135nm，Ti⁴⁺的半径0.0605nm。
- 随着离子半径的增大，过渡金属能从进入B位过渡到进入A位。
- 从缺陷化学角度，其性质逐渐由受主掺杂转变施主掺杂。
- 从电导率测试可以观察到这种变化。



各种稀土金属掺杂的BaTiO₃电导率与氧分压的关系。

结论

- 利用缺陷化学可以比较好的预测BaTiO₃的一些性质和行为，是研究这类材料的一个有力工具。
- 利用缺陷化学，可以解决实际应用的所遇到的重要问题——多层电容器电极的贱金属化需要既保证电极不被氧化和钛酸钡仍保持比较好的绝缘性，主要的解决方法是对钛酸钡进行受主掺杂。