

相图与晶体材料研究*

梁敬魁 (中国科学院物理研究所)

相图也叫平衡图,又叫状态图。它是处于平衡状态下物质的组分、物相和外界条件相互关系的几何描述。原则上相图可以用成分和任何外界条件为变量来绘制,然而除温度 T 、压力 P 以外的外界条件,如电场、磁场等,在一般情况下,对于复相平衡不发生影响或影响很小,所以相图通常是以组分、温度和压力为变量来绘制的。

我们国家要实现四个现代化,材料研究是一个十分重要的课题。材料问题包括两方面:一方面是量大面广的工农业建设与日常生活所需要的材料,如金属、陶瓷、塑料等,这方面的材料要求扩大品种,提高质量;另一方面是国防尖端学科和现代技术所需要的特种材料,如能源、激光技术、空间科学、电子计算机、自动化技术等所需要的材料。现代科学技术对材料的要求是多种多样的,目前只有少数几种纯元素能够作为材料加以应用,如锗、硅、金刚石、五金(金、银、铜、铁、锡)、铅、铝等,同时有的还必须加合金化元素来提高其性能。而实际上所利用的材料主要是由两种或两种以上元素所组成的。这样就要弄清楚组元间的组成规律,要弄清楚什么成份在什么条件下形成什么相,因而相平衡关系的研究就成为解决材料问题的理论基础。

一、二元系相图的基本类型

相图中用途最大、研究最多的是两组元相图。对于两组元相图,当 P, T 都是变量时,相图是三维的,其坐标为 P, T, x (x 是某一组元

的重量或克分子百分比),这类相图研究得最多的是 $P = 1 \text{ atm}$ 的截面,这个截面通常称为二元系相图。

从原则上讲,一切随成份、温度及压力而变化的物理性质都可作为测定相图的依据,但最可靠和常用的是 X 射线结构分析、热学分析和显微镜分析,因为它们可以揭露相的结构和热学的稳定性。

图 1—12 是恒压下二元系相图的基本类型^[1-3],其两相平衡区可能是固-气(升华图)、液-气(沸腾图)、固-液(熔化图)、还可能是固-固(多型性相变)等。图中 L 为液态, S 为固态, α 为组元 B 溶在组元 A 中的固溶体, β 为组元 A 溶在组元 B 中的固溶体, γ 为二元化合物。下面仅就相图的主要特点加以简述。

1. 互溶体系

如图 1, 2, 3 所示,在这一类体系中,二组元间不形成任何化合物,液态或固态都能以任何比例互相溶解。作为这一类型相图的特殊

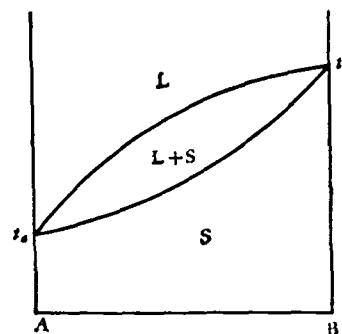


图 1 连续互溶体系

* 1980 年 11 月在厦门召开的“全国激光新材料协作交流会”上的报告。

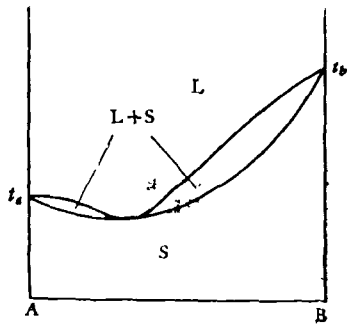


图2 最低熔点互溶体系

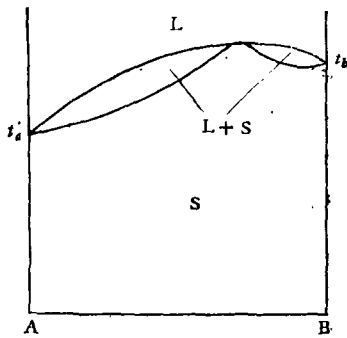


图3 最高熔点互溶体系

特殊情况是：(1) 图2所示的液相线与固相线相切于最低点，称为最低熔点互溶体系；(2) 图3所示的最高熔点互溶体系，它的液相线与固相线切于最高点。值得注意的是，相应于切点成份的合金，熔化与凝固是在同一温度、固体与液体成份相同的情况下进行的。

2. 共晶体系

二组元之间不形成化合物，液态完全互溶，固态部分互溶，在共晶反应温度时 $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$

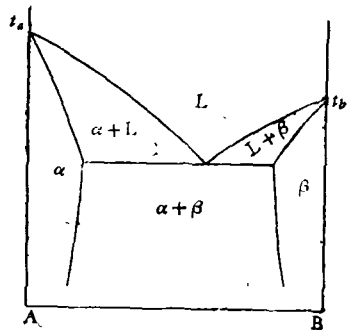


图4 局部互溶共晶体系

三相处于平衡状态，如图4所示。其极端情况，如图5，在固态完全互不相溶。在固态也存在类似的相图，称共析体系，其反应为 $S \rightleftharpoons \alpha + \beta$ 。相应的相图如图6所示。

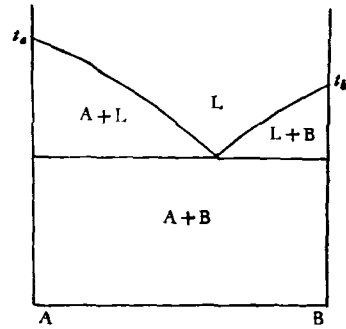


图5 完全不互溶的共晶体系

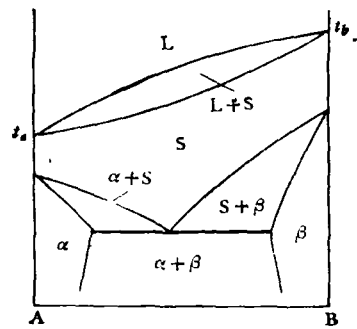


图6 共析体系

3. 包晶体系

如图7所示，在液态完全互溶，在固相为包晶型的有限固溶体。在包晶反应温度 t_p 时， $L + \alpha \rightleftharpoons \beta$ 三相处于平衡状态， p 为三相点，当成份处于 ap 范围的合金冷却时，首先析出的是 α 固溶体，当温度降至 t_p 时，成份为 b 的剩余液体与固溶体 α 相相互作用形成 β 固溶体。当合金全部结晶后，物质是由 β 固溶体包着 α 固溶体所组成，因而称为包晶反应。在固态也存在着类似的反应，这种反应称为包析反应，即 $S + \alpha \rightleftharpoons \beta$ 。

图8是由包晶反应形成的化合物的体系，化合物 γ 熔化为液相和 α 固溶体，称非同成份熔化。

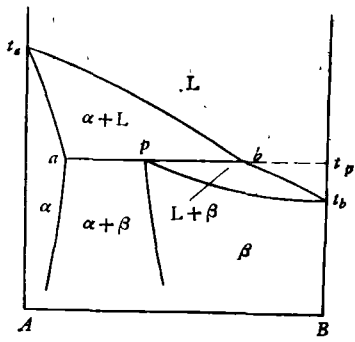


图 7 包晶体系

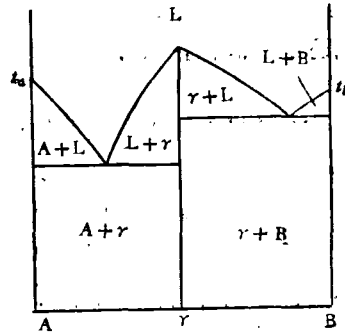


图 10 形成熔化不分解的化合物的体系

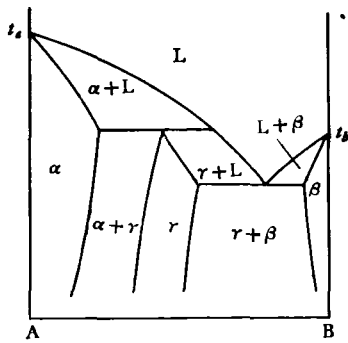


图 8 形成包晶反应化合物的体系

4. 形成同成份熔化的化合物的体系

如果所形成的化合物在熔化时分解了(如图 9),则化合物熔点的液相线具有平滑的最大值,与液相线相切的切线在最大值是水平的.如果两组元所形成的化合物 γ 相,在熔化时不分解(如图 10),则相应于化合物 γ 相的两条液相线相交于最大值,并在最大值相切成一定的角度,对于这样的化合物则看成是一个独立的组元,分别与组元 A 和 B 形成两个独立的相图.

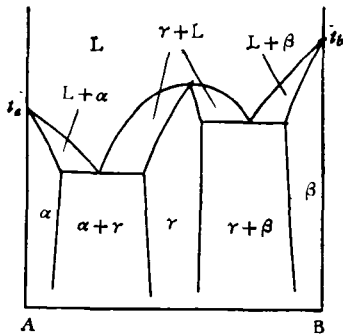


图 9 形成熔化分解的化合物的体系

5. 液态分层体系

该体系在液态不完全互溶,在固态具有有限的固溶度或形成化合物,其中一个三相平衡线是两种分层液体与固态的平衡.如图 11 所示的偏晶体系,它存在着一种分层液体 L_1 与固溶体 α 和另一种液体 L_2 呈平衡,即 $L_1 \rightleftharpoons \alpha + L_2$,称偏晶反应.另一种情况是如图 12 所示的综晶体系,它是两种液体 L_1 和 L_2 与化合物 γ 相呈平衡,即 $L_1 + L_2 \rightleftharpoons \gamma$,称综晶反应.

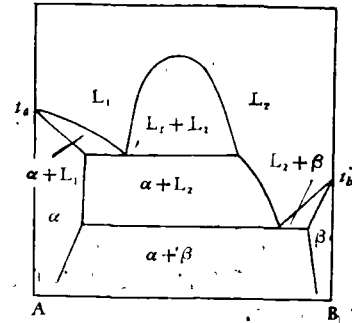


图 11 偏晶体系

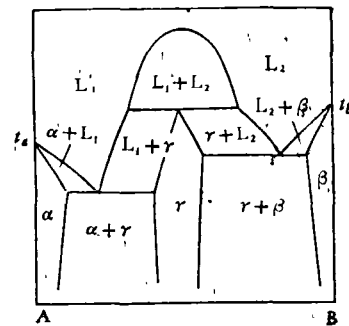


图 12 综晶体系

最后,还可能存在着这样的两组元,它们无论在固相还是在液相,实际上都是不相溶的体系。

实际上,除了图 1—12 所列举的相图类型外,特别是在金属体系,还能遇到更加复杂的相图形态。然而不管多么复杂,总可以把它们分解为以上这些基本类型加以认识。

根据相图,可以应用杠杆定律测定处于平衡二相的相对含量。

当压力变化时,不仅相图的相界位置可能发生变化,相图的类型也可能发生变化,例如,当压力增加时,图 1 类型的相图可以逐渐转变为图 2 与图 4 类型的相图,或转变为图 3 与图 7 类型的相图。在压力的作用下相图类型发生变化的可能性表明,不同相图之间不存在明显的界线,它们是相互联系的,同时在高压作用下还可能出现新的化合物。

二、相图与新材料

一般说来,探索新材料的工作通常包括:第一,根据某种理论设想、晶体的结构类型以及组成元素来寻找一种符合某种特殊性能要求的新材料。其次,在某种性能较好材料的基础上,用元素置换(全部或部分)的方法,组成以某一材料为基的固溶体,以期改善和提高材料的性能。第三,用现有材料研究它在其它领域中的应用。现仅就探索新材料与相图研究关系密切的方面简述如下:

1. 在二元或多元体系中可能出现具有不同结构的新化合物。每种化合物都具有它自己独特的性能,因而所出现的化合物是我们寻求新材料的广阔天地。同时也只有在研究新相随成份的连续变化过程中,才有可能准确确定新化合物的成份及其存在范围。特别是对存在着“非理想配比成份”化合物的体系,化合物不在理想成份处,这种情况在金属合金体系中经常遇到。如 Mn-Ga 二元系相图的 ϵ 相, γ_3 相和 φ 相,其单相区都不包含相应的理想配比成份 Mn_3Ga , $MnGa$ 和 $MnGa_4$ ^[6]。CuAu₃超结构最清晰的相并

不出现在化学计量成份,而是在 68at% Au 处^[7]。类似的体系很多,对于这样的体系如不研究相图,就无法确定单相成份。

2. 根据某种离子基团或组分的特性,以它为骨架,组成复盐,探索新型材料。对于这种情况,也应该首先研究相图,寻找这一系统内存在的化合物和固溶体,作为探索的对象。如 IO_3^- 基团具有未成键的电子对,当形成不具有对称中心的晶体时,常具有较强的热电、压电、电光等性能。 α - $LiIO_3$ 与 KIO_3 的非线性光学性质, NH_4IO_3 的热电、电光、铁弹性能等都是令人感兴趣的。为探索新的晶体材料,我们对碘酸复盐进行了广泛的研究^[8,9]。但晶体生长时容易出现孪晶,难以得到高光学质量的大块的单晶体,其性能的进一步研究和实际应用仍存在困难。

碘酸盐结构的另一特点是结构松散,堆积系数只有 50% 左右,离子容易运动,这就有可能成为快离子电导材料的良好研究对象。对 $Li_2H(IO_3)_3$ 导电性能的研究结果表明,它有可能取代容易潮解的 LiI ,作为固体电池。同时还必须指出,在常压下,含 HIO_3 的碘酸复盐的分解温度约比 HIO_3 提高 100℃,这些复盐有可能是质子电导材料。碘酸复盐可能在快离子电导方面获得应用,说明一个新化合物的获得应该根据其结构特点进行多方面的性能研究。

3. 根据所需要的结构类型进行探索,从这一方面探索新材料的最成功的例子是半导体新材料的探索。元素的半导体材料(主要是 Ge, Si)具有金刚石型结构,原子间靠共价键相联系。由于不同元素原子间的作用力不同,其作用力按金刚石、硅、锗、灰锡顺序递减,其禁带宽度也随之递减,以适应各种不同的要求。由于现代工业的不断发展,对半导体材料提出了更多的要求,为了从具有类似金刚石型的闪锌矿(ZnS)立方结构中寻找新的半导体材料,曾对 III-V 族, II-VI 族的相平衡图开展了广泛的研究,从而找到了具有良好半导体性能的金属间互化物,如 $GaAs$, $InSb$, $InAs$, GaP , $ZnTe$ 等。近年来这方面的工作又推广到三元系或更多元

的体系中去,第三组元与其它两个组元中的一个是相等价电子的,由此可以得到化合式像 $\text{III}_x\text{III}'_{1-x}\text{V}$, $\text{III}_x\text{V}'_{1-x}$, $\text{II}_x\text{II}'_{1-x}\text{VI}$, $\text{II}_x\text{VI}'_{1-x}$ 等的化合物,或两个组元都被替代,如 $\text{III}_x\text{III}'_{1-x}\text{V}_y\text{V}'_{1-y}$, $\text{II}_x\text{II}'_{1-x}\text{VI}_y\text{VI}'_{1-y}$ 等。同时还可以推广到成对地加入两种元素,只要所加入元素的平均价电子数为 4,如 $(\text{IIIIV})_x(\text{IIIVI})_{1-x}$, $(\text{IIIIV})_x\text{IV}_{1-x}$, $(\text{IIIVI})_x\text{IV}_{1-x}$, 这一类化合物显然有着广阔的发展前途,目前正在从相图的角度开展多方面的研究。

作为电光、非线性光学以及压电材料,具有铈青铜型和钙钛矿型结构的铈酸盐、钽酸盐、钛酸盐等也是在广泛研究相图的基础上涌现出来的。如优良的倍频材料铈酸钡钠,对于 1.06μ 的激光,它的倍频效率是很高的;有希望的电光调制材料铈酸锶钠锂,其半波电压低, $V_\pi = 120\text{V}$, 且半波电压的温度系数小,从室温到 120°C 接近于 0。它们都是在分别研究了 $\text{BaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 和 $\text{LiNbO}_3-\text{NaNbO}_3-\text{SrNb}_2\text{O}_6$ 三元系的基础上才确定其稳定存在的成份和温度范围,以及晶体生长条件和热处理的工艺等。

有些新材料的出现,是在已有某些性能较好的材料的基础上,根据一定的结构类型,按原子或离子半径、电价、结构空隙的大小进行离子替换和填入的结果。

4. 固溶体研究是探索新材料的另一个重要方面。一系列平衡图的 X 射线衍射研究和物理性能测量的结果表明,有的化合物存在着广阔的固溶区范围,同时不符合化合物的定组分定律。固溶体主要有三种形式:置换式、间隙式和缺位式。

置换式固溶体是溶质原子在晶体点阵中统计地替换溶剂原子。凡与溶剂具有相同结构、相近原子半径和化学性能的溶质,都容易形成置换式固溶体。如 $\text{Cu}-\text{Au}$, $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{NaCl}-\text{LiCl}$, $\text{CaSiO}_3-\text{SrSiO}_3$, $\text{NaNbO}_3-\text{BaTiO}_3$ 等体系。

对于间隙式固溶体,溶质原子不置换溶剂原子,而是分布在溶剂原子所形成的晶体点阵的空隙中。原子半径较小的元素,如 H, N, C, B 等,容易成为间隙原子,C 溶入 $\gamma\text{-Fe}$ 中的奥

氏体即是一例。

缺位式固溶体是在化合物的基础上形成的。在晶格中,第一个组元的原子仍占据着正常位置,而第二个组元的原子有某些位置空着。这种固溶体在合金和氧化物的体系中都有出现,特别是过渡族元素(d, s 电子的能级交叠)的氧化物尤为常见。如具有 NaCl 型的氧化钛晶格中存在着相当大的结构空位,无论是钛离子或氧离子,其所占据的结点都有空位。在钛含量最多的 $\text{TiO}_{0.6}$ 晶体中,所有空位都相应于氧离子占据的结点,随着钛含量的减少,空位的总数虽有若干减少,但在钛离子所占据的结点产生空位,因而在成份为 TiO 的晶体中,在点阵的钛和氧离子位置各有 15% 空位。在氧含量最多的 $\text{Ti}_{0.8}\text{O}$ 中,只有在点阵的钛位置存在 20% 的空位。

无论形成那一类固溶体,都会引起物理性能的相应改变。如 NbC 与 TaC, 当 C 含量变化 6at% 时,其超导的临界温度可以从 1K 提高到 11K 以上。从富 Ga 固溶体中在固-液两相区 1000°C 生长的 GaAs 晶体,其光致发光效应要比从同成份点生长的晶体大得多。GaCo 由于淬火所产生的点阵缺陷对铁磁性能有明显影响,空位愈多,铁磁性能愈好。要阐明同一个相物理性能明显变化的原因,就有必要研究晶体结构随成份的变化。在探索新材料时,对于固溶体化学问题,应引起足够的重视。

三、相图与晶体生长

与晶体生长有关的因素很多,既有热力学与动力学因素,又有晶体学因素,还有界面热力学因素等。相图是热力学因素的重要方面,它能为晶体生长提供必要的物理化学资料。当然,相图得出的结论必须结合其它因素才能发挥作用。下面仅就相图在晶体生长中的主要应用进行简要的讨论。

1. 生长方法的选择

晶体生长的方法很多,有提拉法、熔熔法、浮区法、坩埚下降法、熔盐法、水热法、水溶液

法、凝胶法、气相沉积法等等。在没有固态相变且熔点又不太高的情况下，通常可以用提拉法生长。

但是，很多体系在固态有多型性转变，为了生长出低温态的晶体，晶体生长的温度必须在相变温度以下进行，晶体生长方法应该根据这一原则选择。例如，石英在固态存在着复杂的相变；如果要生长 α - SiO_2 ，就必需在 α - SiO_2 相变温度 573°C 以下加溶剂，如 Na_2CO_3 ，用水热法进行生长。 α - LiIO_3 的情况也是这样，常压下在固态存在着 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 四种相^[8]。虽然 LiIO_3 的熔点只有 430°C，但只能用水溶液法生长大块的 α - LiIO_3 单晶体。 BaB_2O_4 相变温度为 920°C，如要用提拉法生长 BaB_2O_4 的低温相，则必须加助熔剂，使其在固-液两相区相变温度以下进行。

2. 配料成份的选择

晶体生长的方法选定之后，配料成份就成为一个关键性的问题了。配料成份的选择和相图形态是密切相关的，必须根据体系的相关系来确定，这不但关系到晶体能否生长成功，同时也关系到所生长的晶体的质量。下面仅讨论用提拉法生长晶体时配料成份的选择。

(1) 在同成份点生长时，配料成份与晶体成分相同。存在同成份点的体系有：形成同成份熔化的化合物的体系和具有最高或最低熔点的互溶体系，如图 9, 10, 2, 3 所示的相图。当这些成份的液体冷却时，在熔点温度凝固成同液体成份一样的固体，这就可以如同生长单质那样进行晶体生长。

如果配料成份偏离同成份点，那么对固溶体来说，晶体生长过程中温度的波动将引起晶体成份的不均匀性。实际上，铌酸锂与铌酸锶晶体的光学性能是随着同成份点的准确测定而提高的。如 LiNbO_3 用 Raman 光谱的方法准确测定其同成份点，含 Li_2O 为 48.6 mol%，如图 13 所示^[10-12]。用同成份点配料成份所生长的晶体，其光学均匀性比用理想配料成分 (50 mol% Li_2O) 所生长的晶体的光学均匀性提高两个数量级。铌酸锶钡初始估计的同成份点为

50 mol% BaNb_2O_6 ，用这种原料配比所生长出的铌酸锶钡单晶体，由于生长过程温度的波动，晶体内部出现无规则的生长条纹。如用接近其同成份点的组份，含 BaNb_2O_6 为 35—40 mol% 的配料，基本上可以生长出没有生长条纹的单晶体。因此，同成份点的准确确定是十分重要的。

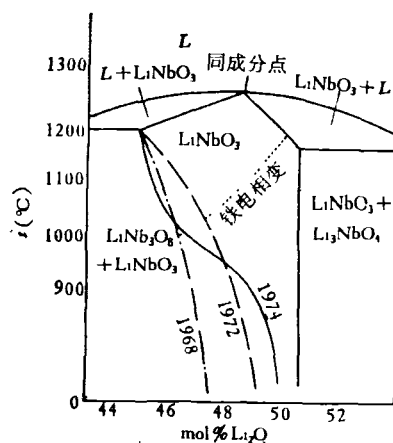


图 13 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 二元系 LiNbO_3 相区的相关系

共晶点成份虽属同成份结晶，但这一成份不适于用来生长单相的晶体，但最近有人用来生长两相晶体。

(2) 在固-液两相区内生长晶体，配料成份的选择应参考相图进行具体分析。

(a) 包晶反应配料成份的选择：具有包晶反应体系的配料成份应选择在包晶反应温度与另一等温线之间的液相线所相应的成份。例如，

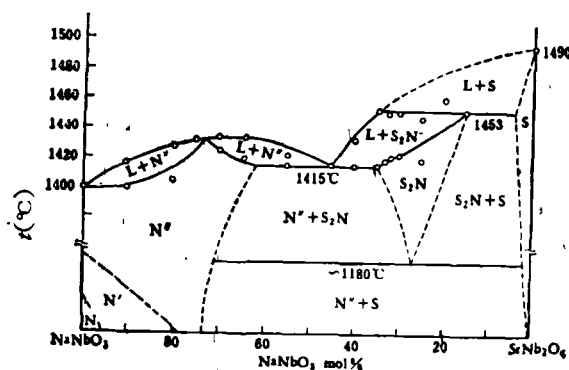


图 14 $\text{NaNbO}_3-\text{SrNb}_2\text{O}_6$ 三元系相图

(N, N', N'' 分别为具有不同结构的以 NaNbO_3 为基的固溶体; S_2N 为 $\text{Sr}_2\text{NaNb}_2\text{O}_{15}$)

在 $\text{SrNb}_2\text{O}_6\text{-NaNbO}_3$ 赧二元系中存在一个包晶反应的产物 $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, 如要生长 $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 单晶体, 其配料成份应选择在此包晶反应温度与共晶线温度之间的液相线所相应的成份, 如图 14 所示, 配料成份为 55—67mol% SrNb_2O_6 , 在 1415—1453°C 之间进行生长^[13-14].

(b) 一般互溶体系配料成份的选择: 对于固溶体晶体, 配料成份必须根据分布系数来确定. 平衡分布系数 k_0 可以由相图来测定, k_0 是平衡时溶质在固态中的浓度 C_s 与在液态中的浓度 C_L 的比值, 即 $k_0 = C_s/C_L$. 因为液相线与固相线一般说来不是直线, 所以 k_0 是浓度的函数. 溶质使体系熔点降低者, $k_0 < 1$, 如掺 Nd^{3+} 的 YAG 体系. 溶质使体系熔点升高者, $k_0 > 1$, 如红宝石, 即掺 Cr^{3+} 的 Al_2O_3 体系. 对于同成份点, $k_0 = 1$.

由于晶体生长是一个动态过程, 所以应该采用有效分布系数 k_e . 如以 v 表示提拉速度, δ 为固液界面处扩散层厚度, D 为溶质在熔体中的扩散系数. 则

$$k_e = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)\exp(-v\delta/D)}$$

固溶体的配料成份应由所要求的晶体成份与分布系数 k_e 来确定. 即 $C_{\text{料}} = C_{\text{晶}}/k_e$.

(c) 在固态存在多型性相变, 用提拉法生长其低温相时, 配料成份的选择: 在这种情况下必须加第二组元, 以使其凝固点降低到相变温度以下. 当与第二组元形成共晶体系时, 晶体生长的温度必须在相变温度与共晶线温度之间进行, 其配料成份原则上应选择与液相线相应的成份. 例如, 生长 BaB_2O_4 的低温相, BaB_2O_4 的熔点为 1095°C, 相变温度为 920°C. BaB_2O_4 分别与 Na_2O 或 $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 形成共晶体系, 选择适当的成份, 在 920°C 以下可以成功地生长出透明不裂的 BaB_2O_4 低温相^[15].

(d) 在相图上虽有同成份点, 但在该成份熔化时具有很高的平衡蒸气压, 很难用通常的提拉设备进行生长. 如 GaP 在熔点温度 1468°C 时, 磷的蒸气压高达 20atm. 以上, 必须使用高压单晶炉生长. GaP 与 Ga 形成共晶体系^[16, 17],

如在富 Ga 的成份中生长 GaP 单晶体, 可以降低晶体生长的温度, 也就大大降低其蒸气压, 这样就可以用通常的提拉法设备进行生长.

3. 热处理工艺的确定

为了使各种不同方法所生长出来的晶体, 能够完整地保持到室温, 正确的热处理工艺是不可缺少的.

(1) 如高温生长的晶体在室温是稳定相, 降温过程不存在相变或分解, 则对于这一类晶体在高温生长出后, 一般情况下, 应在低于固相线 50—100°C 进行长时间热处理, 以消除热应力和成份应力. 特别是对于固溶体晶体, 由于生长过程中温度波动难以避免, 晶体不同部分的成份必然会有某些差异, 可进行长时间热处理, 利用固态扩散来使晶体成份均匀化. 如红宝石高温退火, 使 Cr^{3+} 分布均匀化, 提高了晶体质量, 效果良好.

(2) 高温生长的晶体在室温是亚稳态, 即冷却至室温时, 经过相变、分解或脱溶等反应. 对这类晶体必须根据相图进行适当的热处理.

例如, 铈酸锶钠晶体在 1180°C 以下发生分解(见图 14), 如在这个温度以下退火或缓冷至室温, 则由熔态提拉出来的晶体会由于分解而变成不透明的陶瓷而破裂. 为了使铈酸锶钠晶体能够亚稳地存在于室温, 晶体生长出后, 未降温前应在 1200°C 以上进行均匀化处理, 然后骤冷至室温.

在同成份点生长的 LiNbO_3 单晶体, 晶体中散射颗粒的克服和光学质量的提高, 有赖于固溶度线的精确确定和采取相应正确的热处理工艺. 由图 13 表示的准确的固溶度曲线可知, 含 Li_2O 量为 48.6mol% 的晶体, 冷却至低于 910°C 时是不稳定相, 它越过溶线时, 会引起脱溶, 第二相溶质就成为散射颗粒. 在 800°C 脱溶速度最快, 如果要获得同成份点的晶体, 必须在 910°C 以上进行长时间的退火处理, 然后淬火, 使晶体很快越过溶线, 脱溶来不及发生. 这样就可室温下以亚稳的形式保持过饱和的 LiNbO_3 单晶体.

(3) 对铁电晶体进行极化处理时, 处理温

度也必须根据相变温度来确定。

4. 相图形态与组分过冷

晶体生长过程中组分过冷的概念是从相图中固溶度的概念推导出来的。Tiller 推导了不发生组分过冷的临界条件^[18]。组分过冷是固溶体的熔体在凝固过程中出现的一种与溶质重新分布有关的现象。组份过冷会给晶体的光学质量带来严重的影响。要克服组分过冷, 必须根据相图的形态和该溶质在溶剂中的扩散系数来确定晶体生长的条件, 包括生长炉的温度梯度、生长速度和溶质的浓度等。

综上所述, 相图在晶体材料的研究中有很大的用途, 可以解决有关体系的物理化学过程。通过研究相图、相变和晶体结构, 可以发现新的晶体材料, 改善和提高材料的性能, 正确确定合成和热处理工艺。探讨合金或其他化合物的组成规律, 寻求这些相结构所以能够稳定存在的原因, 并进而掌握组分、结构与性能之间的关系。对于单晶体生长, 相图可以帮助选择晶体生长的方法, 确定原料的组分, 提高晶体的完整性, 以及设计热处理工艺等, 以确保所生长的晶体能完整地保存在室温。因此在探索新晶体材料的工作中, 必须加强相图的研究, 为探索新材料打下坚实的基础。这是在探索新材料的问题上所能采用的一种可靠而有效的方法。

本文得到陆学善教授的热情支持和指导, 并审阅全稿, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] A. M. Alper, *Phase Diagrams, Materials Science and Technology*, Academic Press Inc., New York, vol. I—IV, (1970—1976).
- [2] W. G. Moffatt, *Binary Phase Diagram Handbook*, General Electric Company, New York, (1976).
- [3] С. П. Алисова, П. Б. Будберг, *Диаграммы состояния металлических систем*, Винити, Москва, (从1955年开始, 每年出一本相图文集).
- [4] E. M. Levin et al., *Phase Diagram for Ceramists*, Am. Ceram. Soc., Columbus Ohio, 1st. ed., (1964); 2nd. ed., (1969); Suppl., (1969); Suppl., (1975).
- [5] 经仲智, *化学通报*, **1**(1976), 59; **2**(1976), 123.
- [6] 陆学善、梁敬魁等, *物理学报*, **22**(1966), 1004; **28**(1979), 54; **29**(1980), 469; *科学通报*, **17**(1966), 58.
- [7] 陆学善、梁敬魁, *物理学报*, **22**(1966), 669; *科学通报*, **17**(1966), 395.
- [8] 梁敬魁等, *物理学报*, **26**(1977), 199; **27**(1978), 710; **28**(1979), 518; **29**(1980), 252; **29**(1980), 1023; **29**(1980), 1293; **30**(1981), 565.
- [9] 唐棣生等, *物理学报*, **29**(1980), 1068; **30**(1981), 234; *物理*, **9**(1980), 395.
- [10] J. R. Carruthers et al., *J. Appl. Phys.*, **42**(1971), 1846.
- [11] B. A. Scatt et al., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **55**(1972), 225.
- [12] L. O. Svaasand et al., *J. Cryst. Growth*, **22**(1974), 230.
- [13] 唐棣生、梁敬魁等, *物理学报*, **28**(1979), 62.
- [14] 中国科学院物理研究所晶体学室铈酸盐研究组, *物理学报*, **28**(1979), 229.
- [15] 黄清镇、梁敬魁, *物理学报*, **30**(1981), 559.
- [16] Л. И. Марина и др., *Ж. физ. хим.*, **38**(1964), 551.
- [17] А. Г. Калужная и др., *Ж. неор. хим.*, **9**(1964), 1497.
- [18] W. A. Tiller et al., *Acta Met.*, **1**(1953), 428.

非 晶 态 快 离 子 导 体

俞 文 海

(中国科学技术大学物理系)

一、引 言

快离子导体是一门新兴学科。它涉及基础理论问题, 还直接与能源有关, 所以愈来愈受到

人们的重视。过去, 人们主要研究晶态快离子导体。近年来, 也注意到对非晶态快离子导体的研究, 并且逐渐认识到它所特有的性质:

1. 非晶态结构本身具有大量缺陷, 有充分多的空位, 这对离子迁移有利;