

ZrO₂ 陶瓷中 Zr⁴⁺ 和 Y³⁺ 的近邻结构与相稳定性 *

郑秀华 孟昭延 王凤合

(北京理工大学)

胡天斗 刘涛

(中国科学院高能物理研究所)

王育人

(中国科学院物理研究所)

摘 要 采用 EXAFS 方法研究了经中温等温和低温 LN₂ 处理的 2mol%Y₂O₃-ZrO₂ 陶瓷中 Zr⁴⁺ 和 Y³⁺ 离子的近邻结构. 结果表明, 与中温等温试样相比, LN₂ 处理的试样中 Zr-O 层和 Zr-Zr(Y) 层的配位数显著减少, 平均键长明显减小, Y-O 层配位数减少, Y-Zr(Y) 层平均键长增大; 各配位层畸变程度均增大. 分析认为, 该试样 Zr-O 配位层中较多的氧空位主要来源于从高温快速冷却时所保留下来的 Schöttky 缺陷. 两个试样近邻结构之间的显著差异表示中温等温相变过程存在氧离子和阳离子的扩散. 两个试样的 Y-O 层配位数均高于 Zr-O 层配位数, 表明点阵中的氧空位倾向于与 Zr 离子为邻. 根据 EXAFS 结果讨论了 Schöttky 缺陷对四方相稳定性和中温相变的影响.

关键词 Y₂O₃-ZrO₂ 陶瓷 EXAFS t→m 相变 近邻结构 相稳定性

分类号 TQ170

LOCAL STRUCTURES AROUND Zr⁴⁺ AND Y³⁺ AND PHASE STABILITY IN ZrO₂ CERAMICS

ZHENG Xiuhua** MENG Zhaoyan WANG Fenghe

(School of Mechanical Engineering and Automation, Beijing Institute of Technology,
Beijing 100081)

HU Tiandou LIU Tao

(Institute of High Energy Physics, The Chinese Academy of Sciences)

WANG Yuren

(Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences)

ABSTRACT The local structures around Zr⁴⁺ and Y³⁺ for 2mol%Y₂O₃-ZrO₂ ceramics were studied using EXAFS technique. Comparing the LN₂-treated specimen with the isothermally-treated

* 国家自然科学基金资助项目 59572012 和留学回国人员科研基金资助项目. 1997年3月2日收到初稿; 1998年2月3日收到修改稿.

本文联系人: 郑秀华, 副教授, 北京市 100081, 北京理工大学七系

** To whom correspondence should be addressed

specimen, the former has lower coordination numbers for Zr and shorter Zr-cation and Zr-anion distances. It was also found that the coordination number for Y-O is relatively low, the Y-Zr(Y) distance is relatively long and there are relatively large distortions of both Zr and Y local environments in the LN₂-treated specimen. It was suggested that the most oxygen vacancies in the LN₂-treated specimen are Schöttky defects which are introduced at high temperature and remained by rapid cooling of the specimen from high temperature. The remarkable difference between the two specimens in the local structure implies that the diffusion of both anion and cation is involved during the isothermal transformation t→m. The higher coordination number for Y-O in the two specimens suggests that oxygen vacancies are preferentially sited adjacent to Zr. The influence of Schöttky defects on the stability of tetragonal phase and isothermal transformation t→m is discussed based on the experimental results.

KEY WORDS Y₂O₃-ZrO₂ ceramics, EXAFS, t→m transformation, local structure, phase stability

为形成稳定的八配位结构,晶体中的阳离子与阴离子半径之比应大于 0.732,但 ZrO₂ 中 Zr⁴⁺ 与 O²⁻ 的离子半径比 (0.80/1.40) 远低于这个值^[1],所以在室温下 Zr⁴⁺ 离子倾向于形成配位数小于 8 的结构,即单斜相.而具有 Zr-O₈ 配位结构的立方相和四方相只能在高温下稳定存在.随温度降低,纯 ZrO₂ 发生立方相 → 四方相 → 单斜相的转变, t→m 相变具有变温转变特征,快速冷却不能抑制相变进行,被认为是一种非扩散型马氏体相变^[2].在掺杂了适当数量的 Y₂O₃、CaO、MgO、CeO₂ 等氧化物的 PSZ 和 TZP 陶瓷中,在一定冷速条件下四方相可在室温下亚稳定存在.然而这类陶瓷加热到中温区 (200~400 °C) 时均发生不同程度的 t→m 等温相变,导致陶瓷性能恶化^[3~7].对于 Y₂O₃ 掺杂的 PSZ 和 TZP 陶瓷,由等温相变引起的性能恶化尤为严重,因此对这类陶瓷的研究也最多.已发表的研究工作主要集中在等温相变规律方面,关于相结构的研究很少,对于等温相变的原因和机制还不十分清楚.已提出一些观点,如早期的表面化学反应和表面应力腐蚀观点^[4,6]以及 1991 年 Nakanishi 等人提出类贝氏体相变观点^[7],虽然对等温相变的一些实验现象作出解释,但缺乏足够的实验证据和理论依据,并且没有阐明等温相变的物理本质.掺杂 2%(摩尔分数)Y₂O₃ 的氧化锆陶瓷不仅在中温区(室温以上)可发生 t→m 等温相变,而且在低温下(液氮温度附近)还存在爆发性 t→m 转变,快速冷却不能抑制该相变的发生^[8].从相变动力学特征看,低温相变与中温相变有很大的不同.为了确定两者之间是否存在本质差别,需要研究相变后的结构.

ZrO₂ 高温相的稳定化机理一直为人们所关注.近几年一些人提出氧空位稳定化观点^[9,10]较好地解释了高温相稳定性随低价掺杂离子浓度变化的规律,但不能解释当 ZrO₂ 中掺杂含量一定时,尤其是在低掺杂含量时,温度和冷速对四方相稳定性的影响,此时由掺杂引入的氧空位浓度是一定的.此外,氧空位稳定作用的前提是氧空位在晶格中与 Zr 离子为邻.但目前对氧空位在晶格中的位置也存在着争议^[10~12].

X 射线吸收精细结构谱 (EXAFS) 是近十多年来发展的研究物质原子近邻结构的一种有效手段.由于 EXAFS 现象取决于晶体中的短程有序作用,因此可用于测定原子周围最近邻的配位层结构.为了进一步探讨 Y₂O₃-ZrO₂ 陶瓷中 t→m 中温相变的物理本质和四方相的稳定化机理,本文在相变动力学研究的基础上,采用 EXAFS 方法研究了经中温等温和低温 LN₂ 处理的 2%(摩尔分数) Y₂O₃-ZrO₂ 陶瓷的近邻结构,比较了 Zr⁴⁺ 和 Y³⁺ 离子近邻配位层结构的差异,并讨论了氧空位对四方相稳定性和相变的影响.

1 实验方法

实验用的 2%(mol 分数) $Y_2O_3-ZrO_2(2Y-PSZ)$ 多晶粉末由共沉淀方法制备成. 粉末经预压、冷等静压、 $1500\text{ }^\circ\text{C}/25\text{h}$ 常压烧结成块状试样. 对烧结后的块状试样用两种方法处理, 一种是, 试样随炉冷却到 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (t 相区) 后放入 LN_2 中冷却; 另一种是, 将试样重新加热到 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (t 相区) 保温 10min, 然后快速冷却到 $200\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 48h. 用 X 射线衍射方法测定试样的相组成.

X 射线吸收精细结构谱 (EXAFS) 的测量在中国科学院北京正负电子对撞机国家实验室 EXAFS 实验站进行. 单色器为双平晶单色器 $Si(111)$, 室温下采用透射法分别测定了 Zr 和 Y 离子的 K 吸收边的 EXAFS 谱.

使用中科院物理所编制的计算机程序进行 EXAFS 数据分析. 对于 Zr 边的 EXAFS 谱分析, 采用纯 ZrO_2 (单斜) 作为标样; 对于 Y 边的 EXAFS 谱分析, 以纯 Y_2O_3 (C 型结构) 为标样. EXAFS 测量得到 $\mu(k)-k$ 关系曲线, 经 Fourier 变换得到径向结构函数. 对于 Zr 吸收边和 Y 吸收边的 k 空间变换范围分别为 $\Delta k: 22.5\sim 142\text{nm}^{-1}$ 和 $21\sim 133.8\text{nm}^{-1}$. 应用 Fourier 滤波方法对配位峰进行 Fourier 反变换, 得到分离后的各个配位层的 EXAFS 函数. 通过标样的 EXAFS 谱得到各配位层的背散射振幅和相移, 应用非线性最小二乘拟合法拟合各配位层的 EXAFS 函数, 拟合结果给出各个配位层的平均键长 (R)、配位数 (N_{CN}) 和 Debye-Waller 因子 ($\Delta\sigma^2$), 这里 $\Delta\sigma^2$ 表示试样中配位原子距离相对于标样的根均方偏差值.

2 结果与讨论

图 1 给出了 2Y-PSZ 的 ZrK 边和 YK 边 EXAFS 谱经 Fourier 变换后的径向结构函数 (FT), 其中 2I 和 2L 分别表示经中温等温和 LN_2 低温处理的试样, 由单斜相和少量的四方相组成. ZrO_2 和 Y_2O_3 是标样. 在单斜 ZrO_2 中, 最近邻配位层由氧离子组成, 具有 $Zr-O_7$ 配位结构, 键长和键角在一定范围内变化, 平均键长为 0.216nm . 次近邻配位层是 Zr 离子层, 配位数为 12, 其键长分布范围很大 ($0.3341\sim 0.454\text{nm}$)^[10]. 纯 ZrO_2 的 Zr-O 配位层的贡献对应于图 1(a) 中 0.1611nm 处的第一配位峰, Zr-Zr 配位层的贡献对应于图 1(a) 中 0.3042nm 和 0.3554nm 处的第二和第三配位峰. 在图 1(b) 中, 对应于 0.1764nm 处的第一个配位峰是纯 Y_2O_3 中 Y 离子最近邻 (Y-O) 配位层的贡献; 对应于 0.3094nm 和 0.3784nm 处的第二和第三个峰, 主要来自纯 Y_2O_3 中次近邻 (Y-Y) 配位层的两个亚层的贡献. 根据图 1 中配位峰的特征, 对于最近邻配位层, 采用单层拟合; 对于次近邻配位层, 假设 Zr 离子和 Y 离子周围的 Zr(Y) 离子分布在两个不等距的亚配位层上, 因而对 Zr-Zr(Y) 和 Y-Zr(Y) 配位层分别采用两层数据拟合, 表 1 给出了拟合结果及标样的有关数据. 图 2 分别是各个配位层的 EXAFS 曲线和相应的拟合曲线. 从图中可看出, 各个配位层的 EXAFS 曲线与拟合曲线重合得很好, 表明拟合结果是合理的, 所得到的数值与实际情况较为符合.

2.1 Zr 离子的近邻结构

由图 1(a) 可以看出, 2I 和 2L 试样的配位峰特征与纯 ZrO_2 相似, 存在明显的三个配位峰, 分别来自 Zr-O 配位层和 Zr-Zr(Y) 两个亚层的贡献. 从峰形特征看, 2I 试样的 Zr 离子近

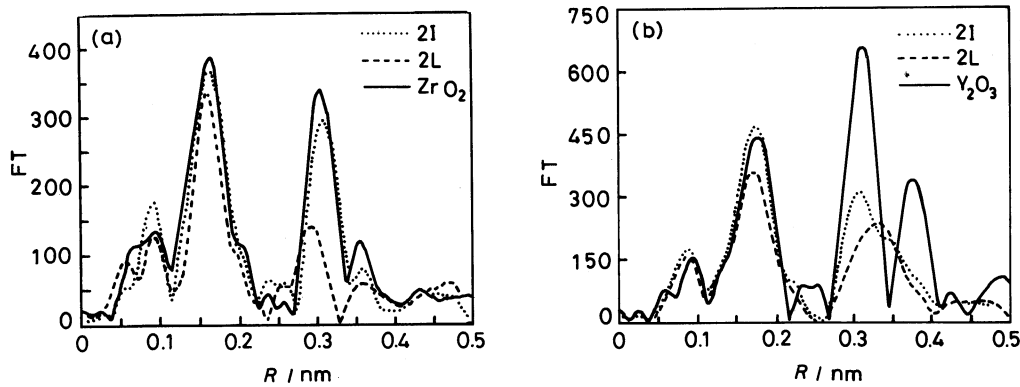
图 1 Zr^{4+} 离子和 Y^{3+} 离子的径向结构函数

Fig.1 Fourier transforms of ZrK edge EXAFS (a) and YK edge EXAFS (b)

表 1 试样和标样的近邻结构参数

Table 1 Fitting results of Zr and Y EXAFS

Specimen	R/nm	N_{CN}	$\Delta\sigma^2/10^{-5}nm^2$	R/nm	N_{CN}	$\Delta\sigma^2/10^{-5}nm^2$
			Zr-O		Zr-Zr(Y)	
Pure ZrO_2 ^[10]	0.216	7		0.3454	7	
				0.409	5	
2I	0.2157	6.5	-0.1	0.3476	7	0.3
				0.3942	5	1.2
2L	0.2138	4.6	-1.7	0.3385	2.3	-0.9
				0.4229	6	2.6
			Y-O		Y-Zr(Y)	
Pure Y_2O_3 ^[15]	0.228	6		0.352	6	
				0.4016	6	
2I	0.2263	7.5	2.8	0.3492	8	6.9
				0.38978	4	1.3
2L	0.2263	6.4	4.2	0.3543	7.5	10.0
				0.3884	4.5	2.2

邻结构与纯 ZrO_2 更为相近, 只是配位峰的振幅比纯 ZrO_2 略为降低. 而 2L 试样的 Zr-Zr(Y) 配位峰振幅和对称性明显降低, 配位峰位置也有明显改变, 表明 2L 试样中 Zr 离子的近邻结构与纯 ZrO_2 相差较大.

拟合得到 2I 试样的 Zr-O 层配位数为 6.5, 平均键长为 0.2157nm, 比纯 ZrO_2 略小些. 而对于 2L 试样, Zr-O 层配位数只有 4.5, 平均键长缩短到 0.2138nm, 意味着 2L 试样 Zr-O 配位层中存在较多的氧空位, 并由此造成 Zr-O 平均键长的缩短. 两个试样均有负的 $\Delta\sigma^2$ 值, 表明 Zr-O 层中键长的偏离程度比纯 ZrO_2 小, 显然与它们 Zr-O 配位层中氧空位的存在和有序分布有关, 推测 Zr-O 层中的氧空位可能主要分布在远离 Zr 离子的位置上.

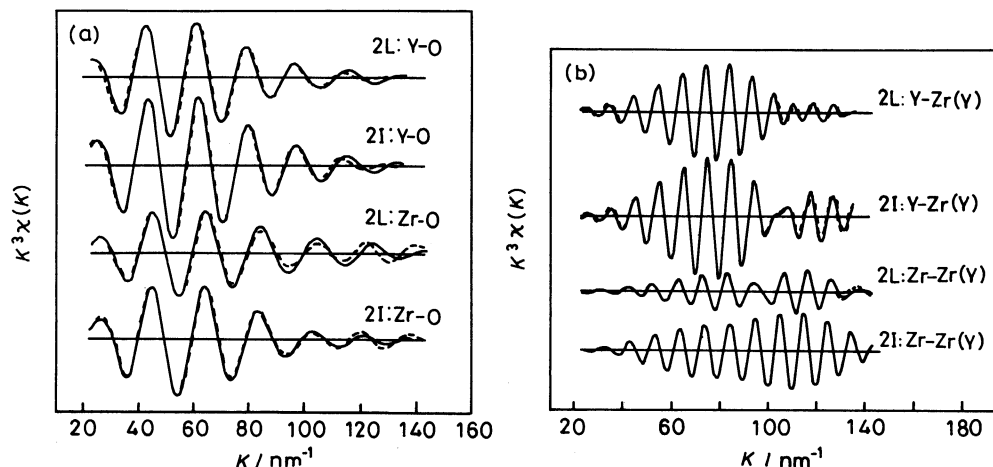


图 2 EXAFS 曲线 (实线) 及其拟合曲线 (虚线)

Fig.2 EXAFS spectra (solid line) and fitting curves (dashed line) for Zr-O and Y-O shells (a) and Zr-Zr(Y) and Y-Zr(Y) shells (b)

对于 Zr-Zr(Y) 配位层, 如表 1 所示, 2I 试样的 Zr-Zr(Y) 两个亚层的配位数与纯 ZrO_2 相同, 两个亚层的平均键长与纯 ZrO_2 略有差别, 内层平均键长伸长, 外层平均键长缩短; 正的 $\Delta\sigma^2$ 值, 表明相对于纯 ZrO_2 , 该配位层键长偏离程度增大, 配位层畸变增加. 对于 2L 试样, Zr-Zr(Y) 总配位数远低于 12, 两个亚层中配位数和平均键长与纯 ZrO_2 有很大的差别. 内层配位数显著减少, 平均键长也明显缩短, 键长偏离度降低; 外层配位数增加, 平均键长伸长, 键长偏离度增大. 低的配位数表明 Zr-Zr(Y) 配位层中存在一定数量的阳离子空位, 并且可能主要分布在离 Zr 离子较近的亚层上. 该层配位峰的显著降低与配位数较小、配位层畸变较大有关; 同时, Zr-O 层中较多氧空位的存在不仅使 Zr-O 配位层产生较大畸变, 也会增加 Zr-Zr(Y) 配位层畸变程度, 从而影响到对 Zr-Zr(Y) 配位峰贡献.

与纯 ZrO_2 相比, 两个试样的 Zr 离子近邻结构均有不同程度的改变, 这与 Y_2O_3 的掺杂有关. 由于 Y 离子半径比 Zr 离子半径大, 并且在点阵中引入氧空位, 因此会影响 Zr 离子的配位层结构. 但与 2I 试样相比, 2L 试样的 Zr 离子配位层中氧空位和阳离子空位数量明显增多, 显然并不完全是由 Y 离子掺杂产生的, 可能来源于从高温保留下来的 Schöttky 缺陷.

根据缺陷化学理论^[13], 在一定温度下, 点阵中存在着由于热力学平衡而产生的 Schöttky 缺陷 (阴离子空位和阳离子空位同时产生). 固溶体中 Schöttky 空位浓度与温度的关系具有以下形式:

$$\frac{n_s}{N} \approx \exp \frac{-\Delta H_s}{2RT}$$

式中 n_s 为 Schöttky 空位数, N 为点阵中结点位置总数, ΔH_s 为 Schöttky 空位形成能, R 为气体常数. 温度越高, 这部分空位浓度就越高. 由于 2L 试样是从高温直接放入液氮中冷却, 冷却速度极快并且相变温度低, 在 t→m 相变过程不可能发生空位或离子的扩散, 因此四方相中在高温下形成的大量 Schöttky 缺陷将会被冻结并在相变过程遗传下来, 导致 2L 试样 Zr 离子配位

层中有较多过饱和的氧空位和阳离子空位. 相比之下, 2I 试样的 Zr-O 层空位数量很少, 表明试样中从高温快冷所保留下来的过饱和空位在等温过程中从基体扩散出去.

2.2 Y 离子的近邻结构

图 1(b) 显示, 2I 和 2L 试样的配位峰特征明显不同于纯 Y_2O_3 . 纯 Y_2O_3 有三个明显的配位峰, 分别对应于 Y-O 配位层和 Y-Y 两个亚层的贡献. 2I 和 2L 试样只有两个明显的配位峰, 配位峰的振幅和位置都改变了. 尤其是次近邻配位峰, 峰形低而宽, 且对称性较差. 峰形的不对称暗示 Y 离子周围的阳离子可能为双亚层分布, 但配位层结构的无序性增强. 拟合得到 2I 和 2L 试样的 Y-O 配位数均大于纯 Y_2O_3 的, 平均键长低于纯 Y_2O_3 的; Y-Zr(Y) 两个亚层的配位数和平均键长与纯 Y_2O_3 的相差较大; 两个配位层的 Debye-Waller 因子均显著增大, 说明掺杂的 Y_2O_3 已固溶在 ZrO_2 基体中, Y 已置换了 Zr, 两种离子尺寸不同导致配位层产生畸变.

图 3 表明, 与 Zr-O 配位峰相比, 2I 和 2L 试样的 Y-O 配位峰位置均向右偏移, 振幅也较高. 2I 试样的 Zr-Zr(Y) 配位峰和 Y-Zr(Y) 配位峰特征较为接近, 而对于 2L 试样, 两者的配位峰在峰形、位置和振幅上都相差很大, 说明在中温等温过程 Y 离子和 Zr 离子的近邻结构趋于接近; 而在高温两者的近邻结构差别较大. 从表 1 可看出, 同一试样中 Zr 离子和 Y 离子的近邻结构参数具有以下区别: 第一, Y-O 平均键长明显大于 Zr-O 平均键长, 这显然是 Y 离子半径比 Zr 离子半径大的缘故; 第二, Zr-O 层的配位数均低于 Y-O 层, 表明掺杂引入的氧空位和由于热力学平衡产生的 Schöttky 空位均倾向于与尺寸较小的 Zr 离子为邻. 在氧空位浓度较低时, 尺寸较大的 Y 离子更倾向于形成 $Y-O_8$ 配位结构, 而将氧空位留给尺寸较小的 Zr 离子; 第三, 与 Zr-Zr(Y) 配位层相比, Y-Zr(Y) 配位层内层的平均键长增大, 外层平均键长减小. 对于 2L 试样, Zr 离子和 Y 离子次近邻结构参数之间的差异更为显著, 这不仅与两者离子尺寸及其配位层中空位数量的不同有关, 还可能与 Y 离子在点阵中的分布状况有关.

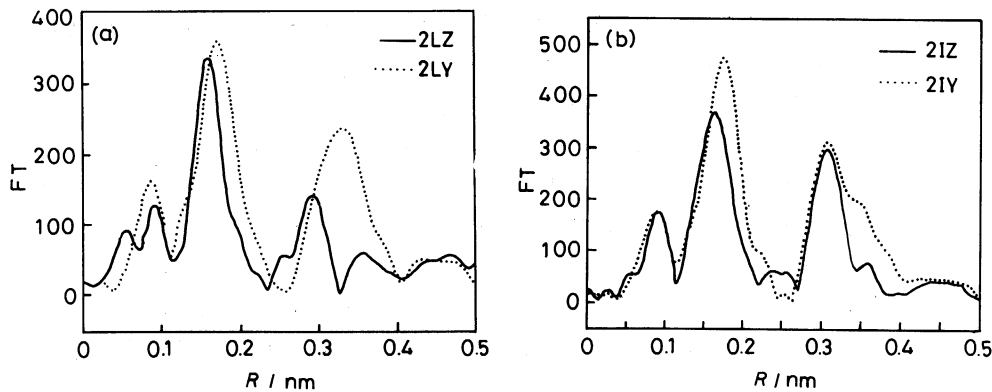


图 3 Zr 离子和 Y 离子径向结构函数的比较

Fig.3 Comparison between Fourier transforms of ZrK edge EXAFS and YK edge EXAFS for specimens of 2L (a) and 2I (b)

同 Zr 离子一样, 2I 和 2L 试样中 Y 离子的近邻结构也明显不同. 与 2I 试样相比, 2L 试样的各配位峰振幅均有不同程度的降低; 各配位层的 Debye-Waller 因子 ($\Delta\sigma^2$) 增大的幅度也较

大, 意味着配位层结构的无序程度增加. 拟合得到两个试样的 Y-O 平均键长基本相同, 但 2L 试样的 Y-O 层配位数少于 2I 试样, 说明 2L 试样的 Y-O 配位层中存在有少量的氧空位. 对于 Y-Zr(Y) 配位层, 两个试样的配位数相同, 但与 2I 试样相比, 2L 试样的 Y-Zr(Y) 配位峰的位置明显右移, 内层平均键长显著增大, 意味着在高温下四方相中可能存在 Y 的偏聚, 导致该配位层中 Y 离子的比例增加.

2.3 Schöttky 空位对四方相稳定性和 $t \rightarrow m$ 相变的影响

在低、中温两种不同处理条件下, Zr 离子和 Y 离子的配位层结构都有明显的差别. 在同一条件下, Zr 离子和 Y 离子的配位层结构之间也存在不同程度的差别. 这些差异说明: (1) 在 2Y-ZrO_2 中, 高温下由热力学平衡产生的 Schöttky 空位可能对四方相的稳定性具有重要作用; (2) 低中温相变的机理不同, 在中温等温相变过程中存在氧离子(空位)和阳离子(空位)的扩散. 根据氧空位稳定理论, 高温相的 Zr-O 配位层中氧空位越多, 高温相就越稳定. 研究表明^[8,14], 从高温快速冷却的四方相在室温下具有很高的稳定性, 冷速越低, 在室温下四方相的数量就越少. 当四方相从高温快速冷却到室温时, 四方相中的 Schöttky 缺陷来不及扩散, 而被保留在四方相中. 这些过饱和的 Schöttky 空位倾向于分布在 Zr 离子周围, 使 Zr 离子的配位层产生较大的畸变, 从而有利于四方相的稳定. 在室温下, 空位扩散能力较低, 使四方相得以在较长时间内亚稳定存在. 但具有过饱和缺陷浓度的四方相在热力学上是不稳定的. 随温度升高, 氧离子(空位)和阳离子(空位)的扩散能力逐渐增加, 过饱和的 Schöttky 空位必然要从基体扩散出去, 以保持热力学平衡. Schöttky 空位的减少, Zr-O 配位层中的氧空位数量相应减少, 导致四方相的稳定性降低, 从而发生四方相 \rightarrow 单斜相的转变. 因此, 中温等温相变的发生和相变速率取决于四方相中 Schöttky 缺陷的数量及其长程扩散速率. 由于在不同温度下, Schöttky 空位的扩散能力和平衡浓度不同, 所以等温相变开始的时间(孕育期)、相变速率和相变进行的程度也不同. 同理, 在缓慢冷却条件下, 扩散过程可以较充分进行, 四方相中的 Schöttky 空位随温度下降逐渐减少, 四方相的稳定性也随之降低, 从而导致在冷却过程中发生四方相 \rightarrow 单斜相转变. 这就解释了为什么在室温下能够亚稳存在的四方相加热到中温区时发生等温相变, 并且相变动力学曲线具有“C”形状, 以及为什么冷速越慢, $t \rightarrow m$ 相变温度就越高, 室温下四方相的数量越少. 另一方面, 当试样快速冷却到 LN_2 温度时, 尽管 t 相中含有大量的 Schöttky 空位, 但相变驱动力急剧增大, 导致爆发性的 $t \rightarrow m$ 相变. 显然, 这种相变是非扩散型马氏体转变.

3 结 论

1. 与中温等温试样相比, 低温 LN_2 处理的试样中 Zr-O 和 Zr-Zr(Y) 层配位数显著减少, 平均键长明显减小, Y-O 配位数减少, Y-Zr(Y) 平均键长增大, 各配位层畸变增大. 在两种试样中, Zr-O 层平均键长均小于 Y-O 平均键长, Y-O 配位数高于 Zr-O 配位数. 当点阵中氧空位浓度较低时, Y^{3+} 离子倾向于形成 Y-O_8 配位结构.

2. 两种试样近邻结构的差异表明在中温等温过程存在氧离子和阳离子的扩散. 在中温等温过程, 由于氧离子(空位)和阳离子(空位)的扩散, Zr-O 配位层中过饱和的氧空位数量减少, 导致四方相的稳定性降低, 从而发生 $t \rightarrow m$ 相变.

参 考 文 献

- 1 周公度, 段连运, 结构化学基础, 第二版 (北京, 北京大学出版社, 1995) p.432
- 2 E.C.Subbarao, H.S.Maiti, K.K.Srivastava., *Phys.Stat.Sol.* (a)**2**, 91(1974)
- 3 K.Kobayashi, H.Kuwajima, T.Masaki., *Solid State Ionics*, **3/4**, 489(1981)
- 4 F.F.Lange, G.L.Dunlop, B.I.Davis, *J.Am.Ceram.Soc.*, **69**, 237(1986)
- 5 Roger L.K. Matsumoto, *J.Am.Ceram.Soc.* **71**, C-128(1988)
- 6 S.Schmauder, H.Schubert, *J.Am.Ceram.Soc.*, **69**, 534(1986)
- 7 Nakanishi, T.Shigematsu, *Mater.Trans., JIM*, **32**, 778(1991)
- 8 郑秀华, 沈俊武, 史红周, *材料研究学报*, **12**(4), 375(1998)
- 9 Hillert. M, *J.Am.Ceram.Soc.*, **8**, 2005(1974)
- 10 Ping Li, I-Wei Chen, *J.Am.Ceram.Soc.*, **77**, 18(1994)
- 11 D.Steele, B.E.F.Fender, *J.Phys.C.*, **7**, 1(1974)
- 12 J.Dexpert-Ghys, M.Faucher, P.Caro, *J.Solid State Chem.*, **54**, 179(1984)
- 13 R.J.D.Tilley, *Defect Crystal Chemistry and Its Applications* (New York, Champman and Hall, 1987) p.4
- 14 朱卫忠, 周 玉, 雷廷权, *材料研究学报*, **8**(1), 56(1994)
- 15 M.H.Tuilier, J.Dexpert-GHYS, H.Dexpert, *J.Solid State Chem.*, **69**, 153(1987)