
§ 2.3 晶体结构缺陷

回顾：完整晶体

定义—原子严格按照空间点阵位置排列而成的晶体。

举例—简单立方晶体(晶胞的八个阵点完全被原子占满，其他位置没有原子)。

问题的提出：“金无足赤”

每“k”含金量为4.166%，

$18\text{k} = 18 \times 4.166\% = 74.998\%$,

$24\text{k} = 24 \times 4.166\% = 99.984\%$



1、定义

晶体缺陷 — 对于理想晶体的各种偏离 。

2、分类

* 点缺陷 — 填隙原子、空位、杂质原子

线缺陷 — 位错（刃型位错和螺型位错）

面缺陷 — 表面、晶界、相界、堆垛层错

体缺陷 — 空洞、夹杂物

3、研究缺陷的意义

- ◆ 实际晶体存在缺陷(不利, 有利) ;
- ◆ 功能材料需要人为制造缺陷;
- ◆ 材料制备过程 → 质点扩散 → 缺陷

点缺陷(point defect)

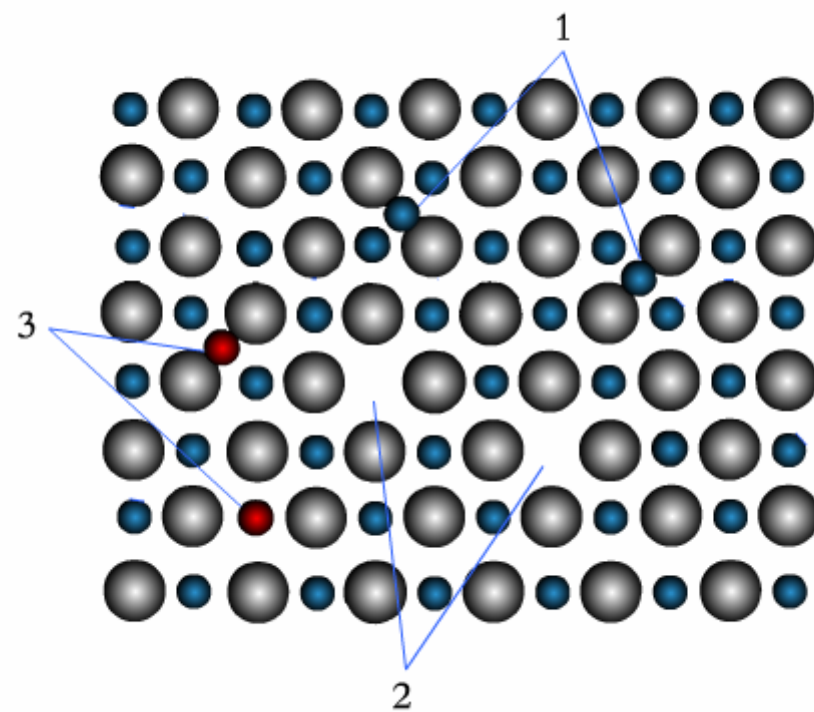
一、点缺陷类型(type of point defect)

1. 几何位置(geometric position)

1.1 填隙原子(interstitial atom): 原子进入晶体中正常结点间的间隙位置。

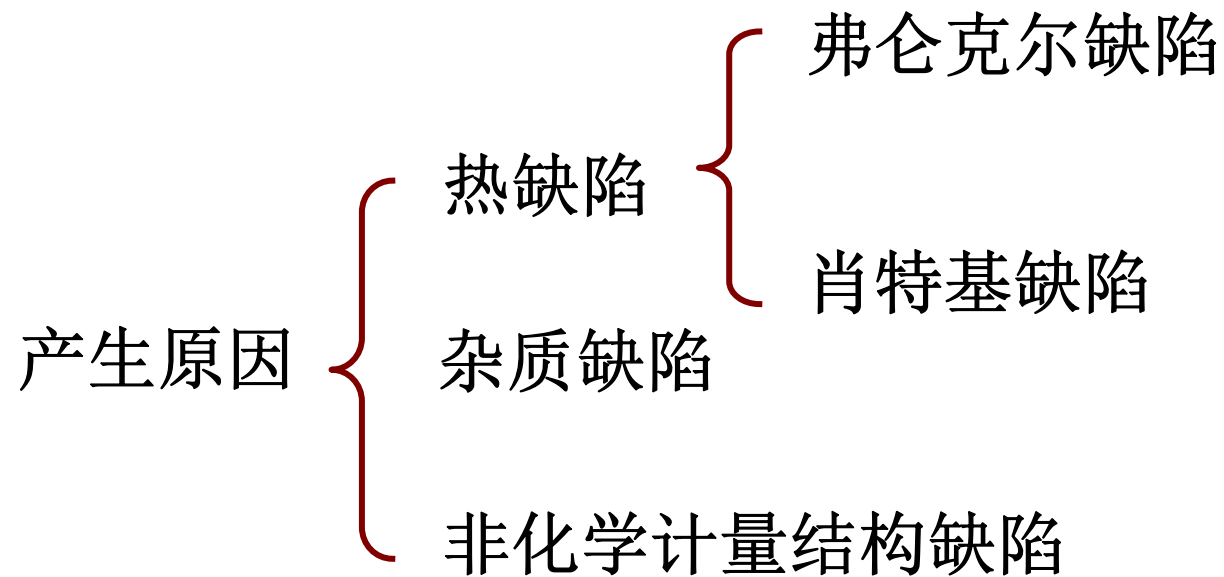
1.2 空位(vacancy): 正常结点没有被原子或离子占据。

1.3 杂质原子(impurity atom): 外来原子进入晶格。



点缺陷示意图

2. 产生原因(cause of produce)




2.1 热缺陷(thermal defect)

- a. **定义：** 当晶体温度高于绝对0K时，由于晶格内原子热振动，使一部分能量较大的原子偏离平衡位置造成缺陷。
 - b. **特点：** 由原子热振动引起，缺陷浓度与温度有关。
-

热缺陷：“弗仑克尔缺陷”与“肖特基缺陷”

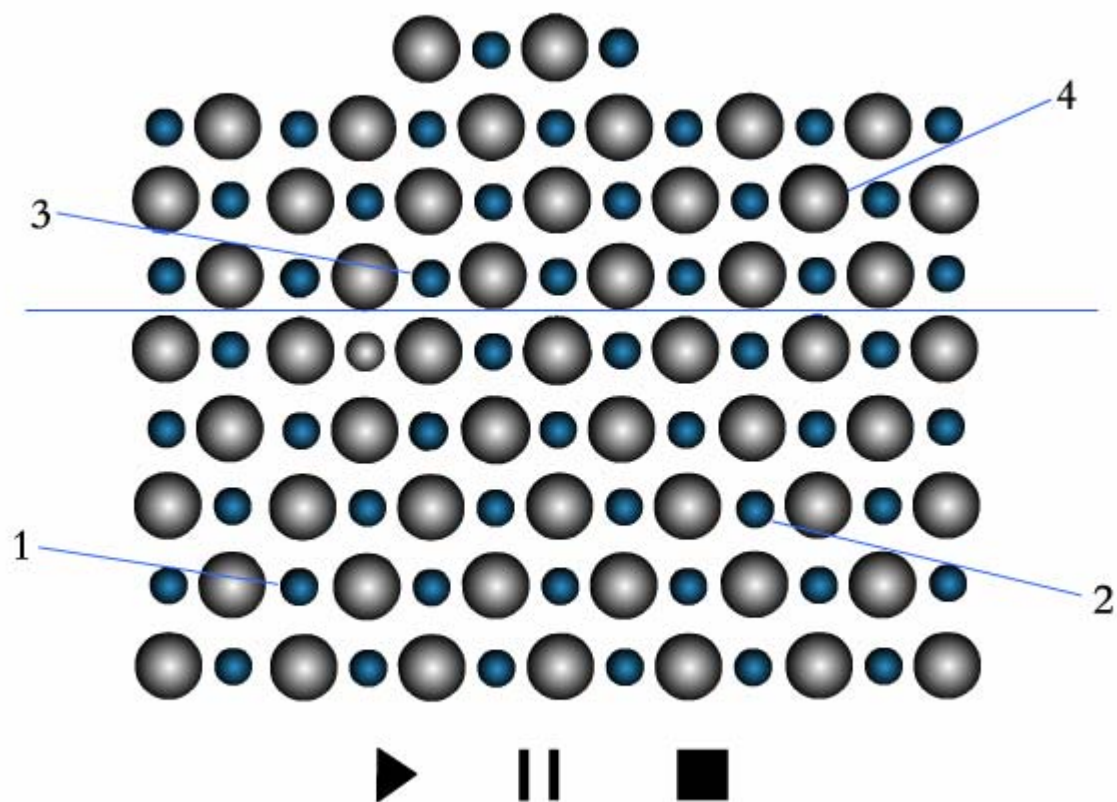
以苏联物理学家雅科夫·弗仑克尔 (Яков Френкель) 名字命名

弗仑克尔缺陷



定义：正常结点上的原子（离子）跳入间隙，形成间隙原子。

特点：空位与间隙粒子成对出现，体积不发生变化。



热缺陷示意图

以德国物理学家沃尔特·肖特基（Walter Schottky）的名字命名

肖特基缺陷

定义：正常结点上的原子离开平衡位置迁移到晶体表面，在原来位置形成空位。

特点：对于离子晶体，正、负离子空位数相等，并伴随着晶体体积增加（新表面）。

2.2 杂质缺陷

- a. **定义：** 外来原子进入晶体而产生的缺陷。
- b. **特点：** 缺陷浓度与杂质含量有关，而与温度无关。

2.3 非化学计量结构缺陷

- a. **定义：** 某些化合物的化学组成随周围环境变化而发生组成偏离化学计量的现象。
 - b. **特点：** 由气氛或压力变化引起，缺陷浓度与气氛性质、压力有关。
-

二、缺陷化学

1. **定义**：理论上定性定量地把材料中的点缺陷看作化学实物，并用化学热力学原理来研究缺陷的产生、平衡及其浓度等问题的一门学科。
 2. **适用范围**：研究对象是晶体缺陷中的点缺陷，且点缺陷的浓度不超过某一临界值（约为0.1at%）。
-

3. 克罗格-明克 (Kroger-Vink) 缺陷符号

组成：主体—缺陷种类

下标—缺陷位置

上标—有效电荷（正，负，零）

二元化合物MgO缺陷

- 1) 离子空位：正常结点位没有质点， V_{Mg}'' 和 $V_O^{\bullet\bullet}$
- 2) 间隙离子： $Mg_i^{\bullet\bullet}$ 和 O_i^{\bullet}
- 3) 错位（反结构）： Mg_O 和 O_{Mg}
- 4) 溶质原子：
外来杂质Ca进入MgO晶格中取代Mg，则 Ca_{Mg}
外来杂质Ca进入MgO晶格的间隙，则 $Ca_i^{\bullet\bullet}$

5) 电荷缺陷:

自由电子 e' 表示有效负电荷 (无特定位置)

电子空穴 h' 表示有效正电荷 (无特定位置)

6) 带电缺陷: 不同价离子间的取代

Ca 进入 NaCl 晶格中取代 Na, 则 Ca_{Na}'

7) 缔合中心: 空位堆, 间隙堆

4、缺陷反应方程式

四个基本原则：

- 1) **位置平衡**：反应前后位置数不变（对基质而言，看下标）
- 2) **质量平衡**：反应前后质量不变（对杂质而言，看主体）
- 3) **电荷平衡**：两边有效电荷相同（看上标）

4) 位置增殖：增加或减少点阵位置数，服从位置平衡关系

位置增殖的缺陷： V_M 、 V_X 、 M_X 、
 X_M 、 M_M 、 X_X

非位置增殖的缺陷： e' 、 h' 、 M_i 、 X_i

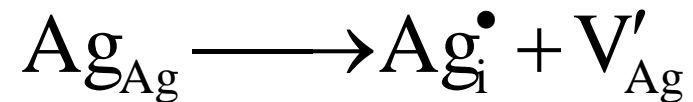
缺陷反应举例

1. 热缺陷

1) 写出MgO形成肖特基缺陷的反应方程式



2) 写出AgBr形成弗仑克尔缺陷的反应方程式



热缺陷反应规律

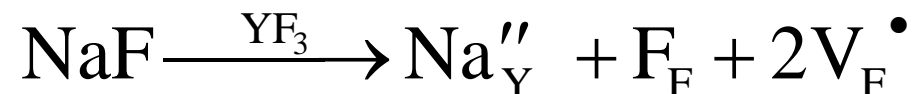
当晶体中剩余空隙比较小时，如NaCl型结构，容易形成肖特基缺陷；当剩余空隙比较大时，如CaF₂型结构，易形成弗仑克尔缺陷。

2. 杂质缺陷

一般反应式：杂质 $\xrightarrow{\text{基质}}$ 产生的各种缺陷

1) 写出NaF加入YF₃中的缺陷反应方程

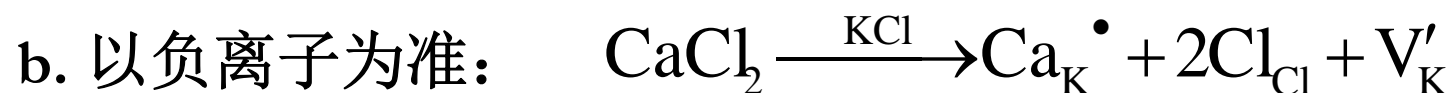
- a. 以正离子为准，Na⁺占据Y³⁺位置，带有两个单位负电荷，同时一个F⁻占据基质晶体中F⁻位置，按照位置关系，基质中正负离子格点数之比为1: 3，现在只引入一个F⁻。



- b. 以负离子为准，假设三个F⁻位于基质中的F⁻位置上，与此同时引入三个Na⁺，但只有一个Na⁺占据Y³⁺位置，其余两个Na⁺只能位于晶格间隙。



2) 写出CaCl₂加入KCl中的缺陷反应方程

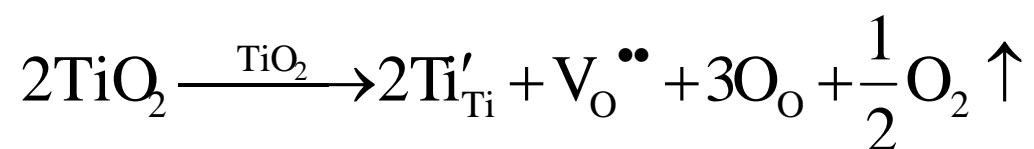


杂质缺陷反应规律

- 1) 低价正离子占据高价正离子位置时，该位置带有负电荷，
为了保持电中性，会产生负离子空位或间隙正离子。
 - 2) 高价正离子占据低价正离子位置时，该位置带有正电荷，
为了保持电中性，会产生正离子空位或间隙负离子。
-

3. 非化学计量结构缺陷

TiO_2 在还原气氛下失去部分氧，生成非化学计量化合物 TiO_{2-x} ，写出缺陷反应方程



说明：可以看作 Ti^{3+} 向 Ti^{4+} 进行掺杂。

5、热缺陷浓度计算

热缺陷的特点：热平衡条件下，缺陷浓度仅与晶体的温度有关。



所以，热缺陷的浓度可由自由能最小原理来进行计算


单质晶体的肖特基缺陷浓度

假设： 设完整单质晶体的原子数为 N ，在 T 温度时形成 n 个孤立空位，每个空位形成能是 Δh_v ，相应的自由能变化为 ΔG ，热焓变化为 ΔH ，熵变为 ΔS 。

由热力学可知：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = n\Delta h\nu - T\Delta S \quad (a)$$

说明：

熵变 ΔS  $\left\{ \begin{array}{l} \text{组态熵 } \Delta S_c: \text{ 由微观状态数的增加造成} \\ \text{振动熵 } \Delta S_v: \text{ 由原子振动状态的改变造成} \end{array} \right.$

组态熵 ΔS_c

在统计热力学中, $\Delta S_c = k \ln W$

式中, k — 波尔兹曼常数

n 个空位在 $n+N$ 个晶格位置不同分布时排列总数目

W — 热力学几率



$$W = C_{N+n}^n = \frac{(N+n)!}{N!n!}$$

式 (a) 可写为:

$$\begin{aligned}\Delta G &= n\Delta h\nu - T(\Delta S_c + n\Delta S_v) \\ &= n\Delta h\nu - T\left[k\ln\frac{(N+n)!}{N!n!} + n\Delta S_v\right] \quad (b)\end{aligned}$$

$$\partial \Delta G / \partial n = \Delta h \nu - T \Delta S_v - kT \frac{d \ln \frac{(N+n)!}{N!n!}}{dn}$$

$$= \Delta h \nu - T \Delta S_v - kT \cdot \left[\frac{d \ln(N+n)!}{dn} - \frac{d \ln N!}{dn} - \frac{d \ln n!}{dn} \right]$$

当 $x \gg 1$ 时，斯特令公式

$$\ln x! = x \ln x - x \quad \frac{d \ln x!}{dx} = \ln x$$

$$\begin{aligned} \partial \Delta G / \partial n &= \Delta h \nu - T \Delta S_v - kT \cdot \left[\frac{d \ln(N+n)!}{d(N+n)} - \frac{d \ln N!}{dn} - \frac{d \ln n!}{dn} \right] \\ &= \Delta h \nu - T \Delta S_v - kT [\ln(N+n) - \ln(n)] \\ &= \Delta h \nu - T \Delta S_v - kT \ln \frac{N+n}{n} \\ &= \Delta h \nu - T \Delta S_v + kT \ln \frac{n}{N+n} \end{aligned}$$

平衡时，

$$\partial\Delta G / \partial n = \Delta h\nu - T\Delta S_v + kT \ln \frac{n}{N+n} = 0$$

移项得：

$$kT \ln \frac{n}{N+n} = -(\Delta h\nu - T\Delta S_v)$$

$$\frac{n}{N+n} = \exp\left[-\frac{(\Delta h\nu - T\Delta S_v)}{kT}\right]$$

$$\frac{n}{N} = \exp\left[-\frac{(\Delta h\nu - T\Delta S_v)}{kT}\right]$$

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

ΔG_f 称为缺陷
自由能

(c)

同理可得：

MX型离子晶体的肖特基缺陷浓度

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{2kT}\right) \quad (d)$$

MX型离子晶体弗仑克尔缺陷浓度

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{2kT}\right) \quad (e)$$

6、点缺陷的化学平衡

在一定温度下，热缺陷是在不断地产生和消失过程中，当系统达到平衡时，即缺陷数目保持不变。



可以根据质量作用定律，通过化学平衡方法计算热缺陷浓度

1) 弗仑克尔缺陷浓度

以AgBr晶体为例: $\text{Ag}_{\text{Ag}} \rightleftharpoons \text{Ag}_i^\bullet + \text{V}'_{\text{Ag}}$

根据质量作用定律, 平衡常数:

$$K_f = \frac{[\text{Ag}_i^\bullet][\text{V}'_{\text{Ag}}]}{[\text{Ag}_{\text{Ag}}]} \approx [\text{Ag}_i^\bullet]^2$$

由阿累尼乌斯公式：

$$K_f = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right)$$

$$\therefore \boxed{[Ag_i^\bullet] = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{2kT}\right)}$$

2) MX型离子晶体的肖特基缺陷浓度

以MgO为例: $O \rightleftharpoons V''_{Mg} + V_{O}^{\bullet\bullet}$

则平衡常数: $K_s = \frac{[V''_{Mg}][V_{O}^{\bullet\bullet}]}{[O]} = [V''_{Mg}]^2 = [V_{O}^{\bullet\bullet}]^2$

由阿累尼乌斯公式: $K_s = [V_{O}^{\bullet\bullet}]^2 = K \exp(-\frac{\Delta G_f}{kT})$

$$\therefore [V''_{Mg}] = [V_{O}^{\bullet\bullet}] = \sqrt{K \exp(-\frac{\Delta G_f}{2kT})}$$

3) MX_2 型离子晶体的肖特基缺陷浓度

以 CaF_2 为例: $\text{O} \rightleftharpoons \text{V}_{\text{Ca}}'' + 2\text{V}_{\text{F}}^\bullet$

则平衡常数:
$$K_s = \frac{[\text{V}_{\text{Ca}}''] [\text{V}_{\text{F}}^\bullet]^2}{[\text{O}]} = 4[\text{V}_{\text{Ca}}'']^3$$

F-离子空位浓度是 Ca^{2+} 离子空位浓度的2倍

由阿累尼乌斯公式:
$$K_s = 4[\text{V}_{\text{Ca}}'']^3 = K \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right)$$

$$\therefore \boxed{[\text{V}_{\text{Ca}}''] = \frac{[\text{V}_{\text{F}}^\bullet]}{2} = \frac{k}{\sqrt[3]{4}} \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{3kT}\right)}$$

固溶体

- 1、**定义**：凡在固态条件下，一种组分（溶剂）内“溶解”了其它组分（溶质）而形成的单一、均匀的晶态固体称为固溶体。

2、固溶体特征

- 1) 在原子尺度上相互混合。
 - 2) 这种混合并不破坏原有晶体结构。
 - 3) 存在固溶度，部分体系可任意互溶。
 - 4) 在固溶度范围之内，杂质含量可以改变。
-

3、固溶体生成

- 1) 晶体生长过程中
 - 2) 溶液或熔体析晶
 - 3) 烧结
-

4、固溶体、机械混合物与化合物

固溶体 A_xB_{1-x} ：A和B以原子尺度混合，形成单相均匀晶态物质，A和B可按任意比例混合。

机械混合物AB：A和B以颗粒态混合，A和B分别保持各自原有的结构和性能。

化合物 A_mB_n ：其结构不同于A或B，A和B有固定比例，

$$\text{即 } \frac{A}{B} = \frac{m}{n} \text{。}$$

5、固溶体分类

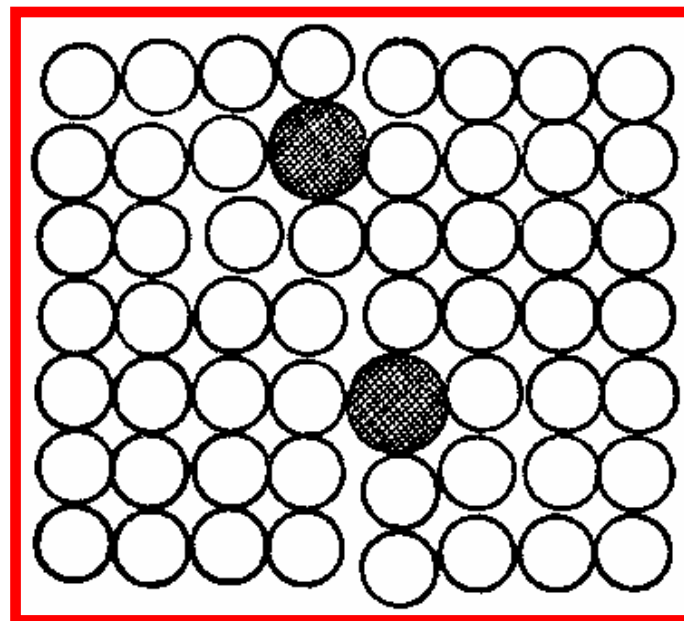
1) 按溶质原子在溶剂晶格中的位置

a. 置换型固溶体

溶质原子进入晶格中正常结点位置而取代基质中的原子。

举例： MgO-CoO 、 MgO-CaO 、 $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

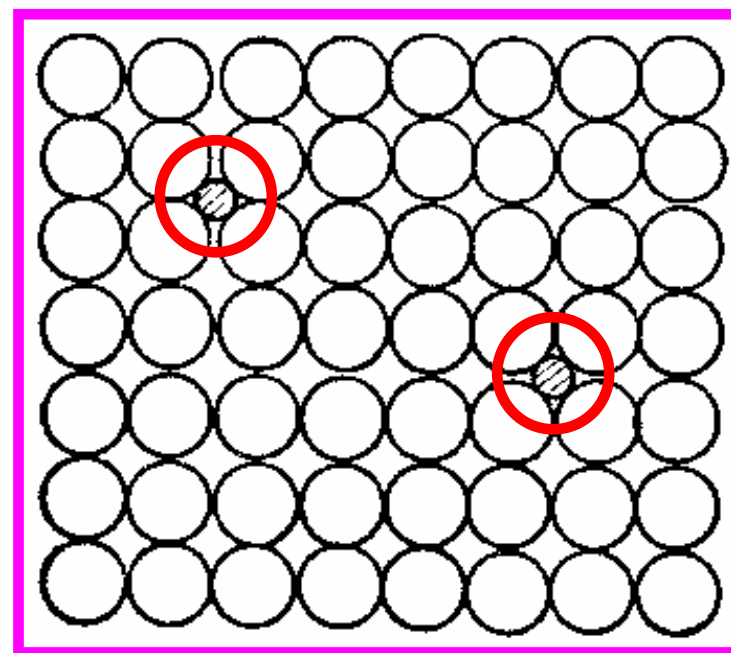
特点： 主要发生在金属离子位置上的转换。



b. 间隙型固溶体

溶质原子进入晶格中的间隙位置。

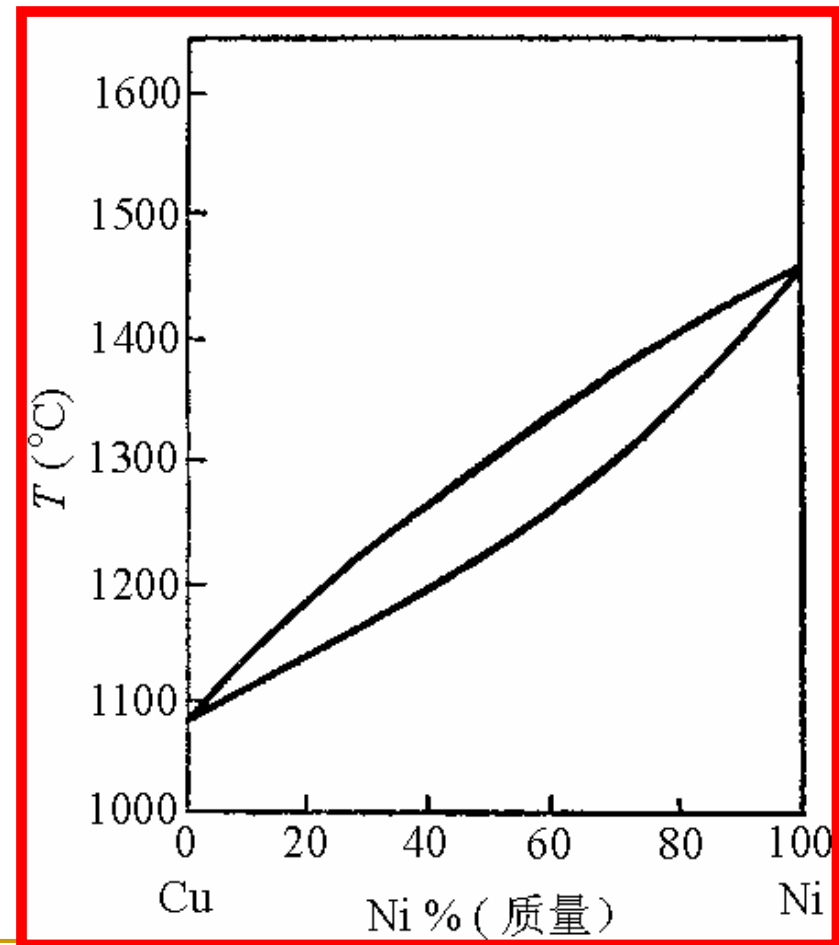
特点：主要发生在阴离子或阴离子团所形成的间隙，而且间隙比较大，而溶质原子较小。



2) 按溶质原子在溶剂晶体中的溶解度

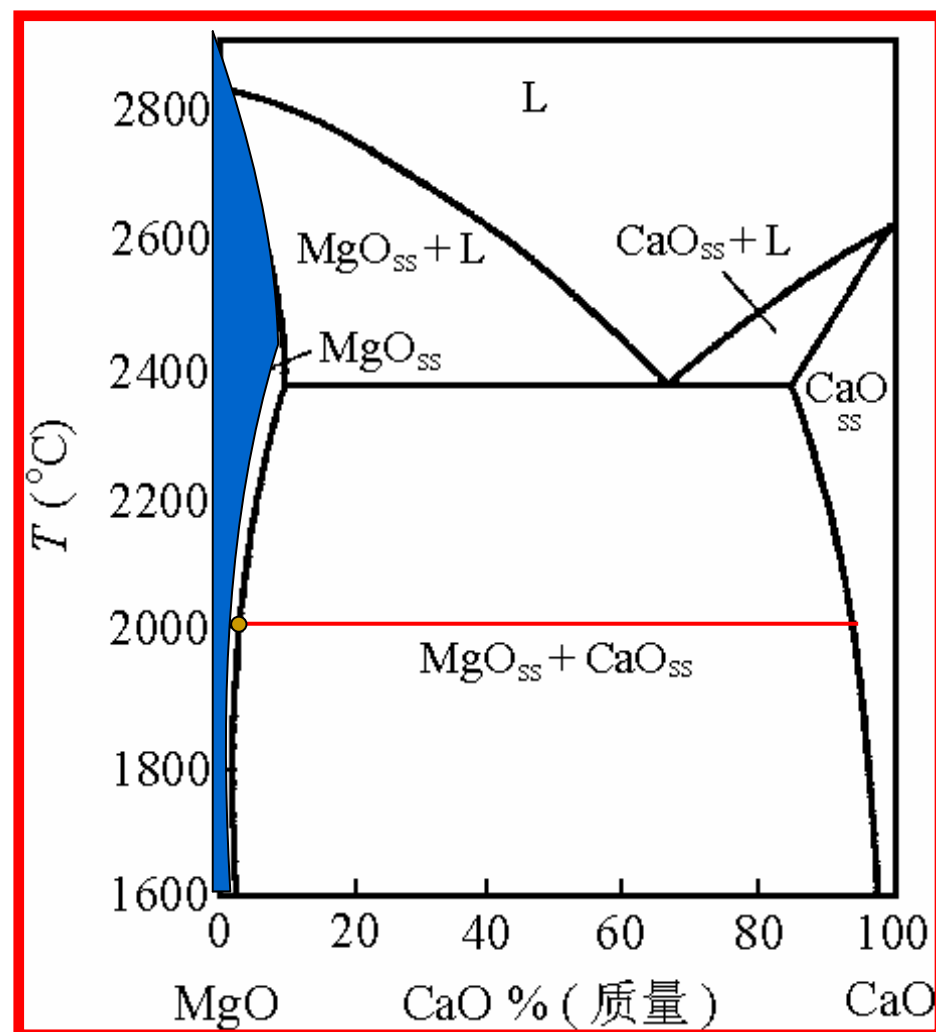
a. 连续固溶体

溶质和溶剂可以按任意比例相互固溶。



b. 有限固溶体

溶质只能以一定的溶解限度（固溶度）溶入溶剂中，低于固溶度条件下生成的固溶体是单相的，一旦溶质超出这一限度即出现第二相。



6、置换固溶体

现象：

- a. **NiO或FeO置换MgO生成连续固溶体： $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ，其中 $x = 0\sim 1$ 。**
- b. 很多二元体系是有限置换型固溶体，其中有些体系的固溶量非常低。

可分为连续置换固溶体和有限置换固溶体

影响因素：

a. 质点尺寸（决定性因素）

从晶体结构的稳定观点来看，相互替代的质点尺寸愈接近，则固溶体愈稳定，其固溶量将愈大。

$$\text{令 } \Delta = \left| \frac{r_1 - r_2}{r_1} \right|$$

这里 r_1 和 r_2 分别为溶剂和溶质离子半径。

一般规律:

➤ 当 $\Delta < 15\%$ 时，溶质和溶剂之间有可能形成连续固溶体；

例如：MgO-NiO中， $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.072\text{nm}$ ， $r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.070\text{nm}$ ， $\Delta = 2.8\%$ ，所以可以形成连续固溶体

-
- 当 $\Delta=15\sim30\%$ 之间时，溶质和溶剂之间可以形成有限固溶体；

例如：CaO-MgO中， $r_{\text{Ca}^{2+}}=0.100\text{nm}$ ， $r_{\text{Mg}^{2+}}=0.072\text{nm}$ ， $\Delta=28\%$ ，所以不易形成固溶体（仅在高温时有少量固溶体）

- 当 $\Delta>30\%$ 时，溶质和溶剂之间不生成固溶体，仅在高温下有少量固溶。
-

b. 晶体结构类型

一般规律：

- 晶体结构相同且 $\Delta < 15\%$ 可形成连续固溶体。
- 满足尺寸条件前提下，但晶体结构不同，最多只能形成有限型固溶体。

✱ 在复杂的大晶胞晶体中，一般规律将不再适用。

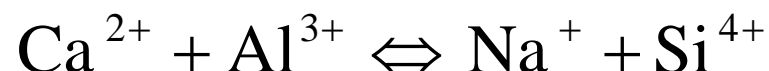
c. 离子电价因素

- 单一离子：离子价相同，可以形成连续固溶体。

例如：MgO-NiO, Al_2O_3 - Cr_2O_3

- 复合离子：离子价不同，组合后满足电中性置换条件下也可形成连续固溶体。

例如：钙长石 $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ 和钠长石 $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 。



d. 电负性因素

一般说来，非金属元素的电负性大于2.0，金属元素电负性小于2.0。

电负性：元素的原子在化合物中把电子引向自己的能力叫做元素的电负性。

一般规律：

- 电负性相近，有利于固溶体的生成。
- 电负性差别大，倾向于生成化合物。
- 以电负性之差 ± 0.4 为边界条件，大于0.4时很难形成固溶体。

7、置换固溶体中的“组分缺陷”

1) 产生：

在不等价置换中，为了保持晶体的电中性，必然会在晶体结构中产生“组分缺陷”——即空位或填隙原子。

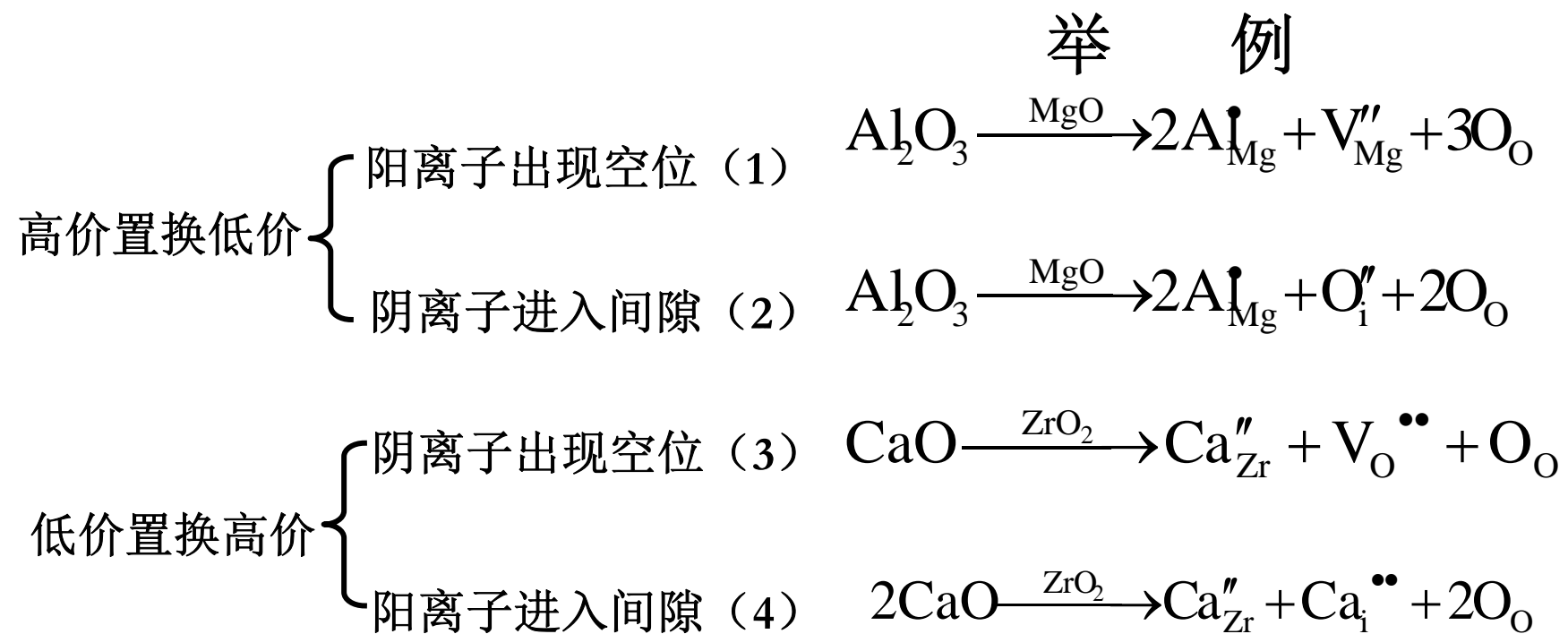
2) 与热缺陷异同比较:

形式上：二者十分相似

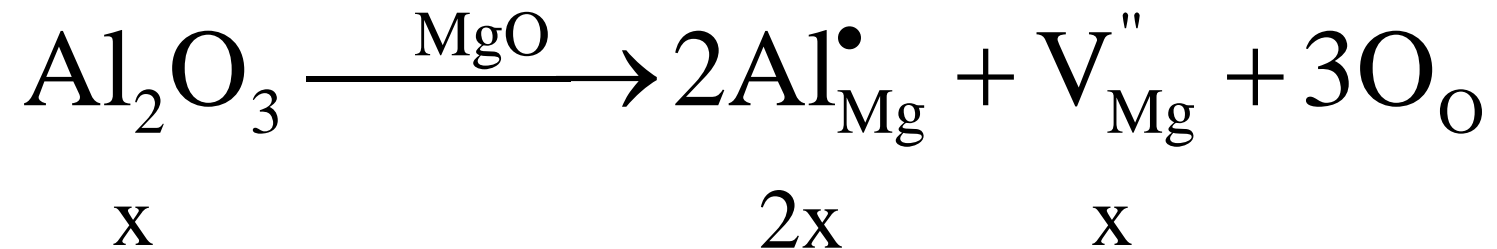
本质上 {

- 热缺陷：在晶体是具有普遍意义，其缺陷浓度是温度函数。
- 组分缺陷：只发生在不等价置换固溶体中，其缺陷浓度取决于掺杂量和固溶度。

3) 四种“组分缺陷”

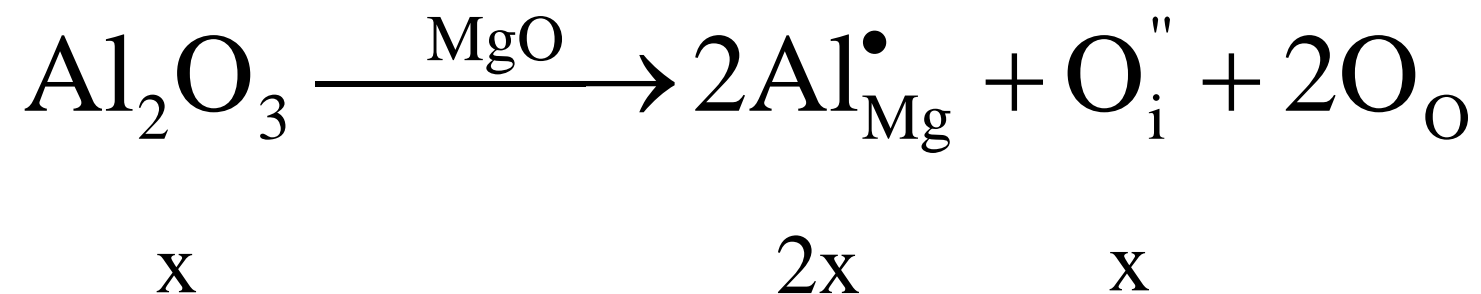


(1) 阳离子空位型



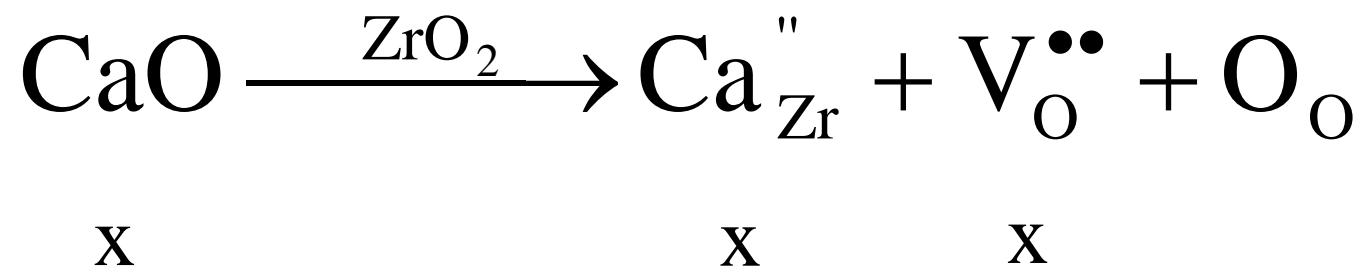
固溶体化学式: $\text{Mg}_{1-3x}\text{Al}_{2x}\text{O}$

(2) 阴离子间隙性



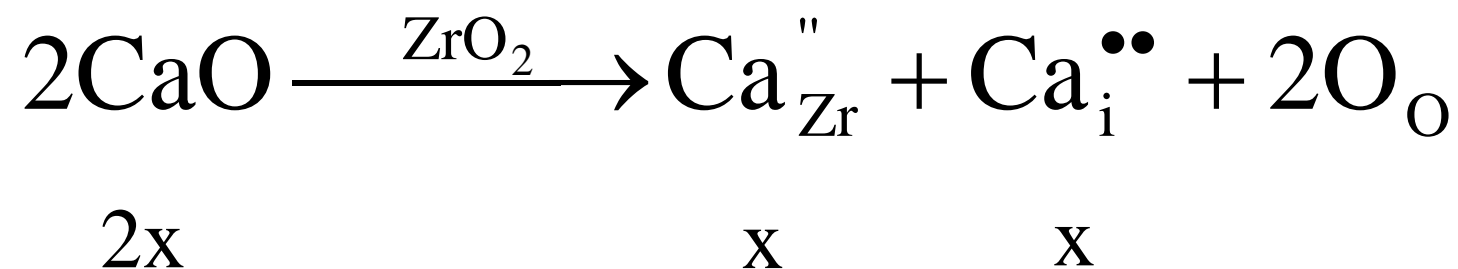
固溶体化学式: $\text{Mg}_{1-2x}\text{Al}_{2x}\text{O}_{1+x}$

(3) 阴离子空位型



固溶体化学式: $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$

(4) 阳离子间隙型



固溶体化学式: $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_{2x}\text{O}_2$

8、间隙固溶体

1) 影响因素

- a. 溶质原子越小，溶剂晶格结构空隙越大，越易形成固溶体。

$\text{MgO} < \text{TiO}_2 < \text{CaF}_2 < \text{片沸石}$

NaCl
型

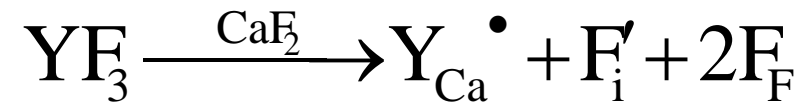
金
红
石
型

荧
石
型

架
状
硅
酸
盐

b. 电价因素：必须保持结构的电中性。

例如：YF₃加入到CaF₂中：当F⁻进入间隙时，产生负电荷，
由Y³⁺进入Ca²⁺位置来保持位置关系和电价的平衡。



2) 分类


a. 原子间隙

b. 阳离子间隙

c. 阴离子间隙

非化学计量化合物

- 1、定义：实际的化合物中，有一些化合物不符合定比定律，正负离子的比例并不是一个简单的固定比例关系，这些化合物称为非化学计量化合物。



实际上是一种晶体缺陷

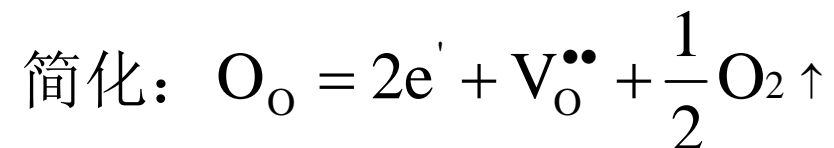
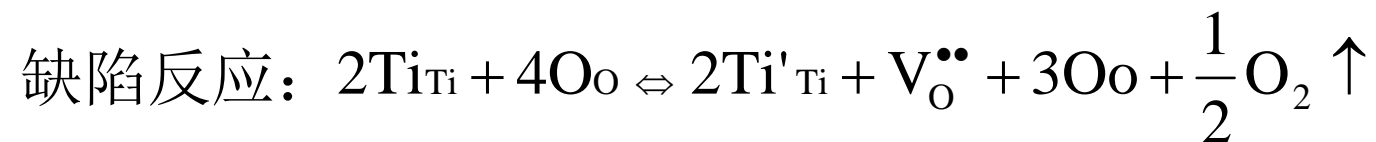
2、特点：

- 1) 缺陷浓度大小与气氛性质、压力有关。
 - 2) 可以看作是高价化合物与低价化合物的固溶体。
 - 3) 非化学计量化合物都是半导体。
-

3、分类

1) 阴离子缺位型（阳离子过剩）

TiO_2 、 ZrO_2 会产生这种缺陷，分子式可写为 TiO_{2-x} ， ZrO_{2-x} ，产生原因是环境中缺氧，晶格中的氧逸出到大气中，使晶体中出现了氧空位。

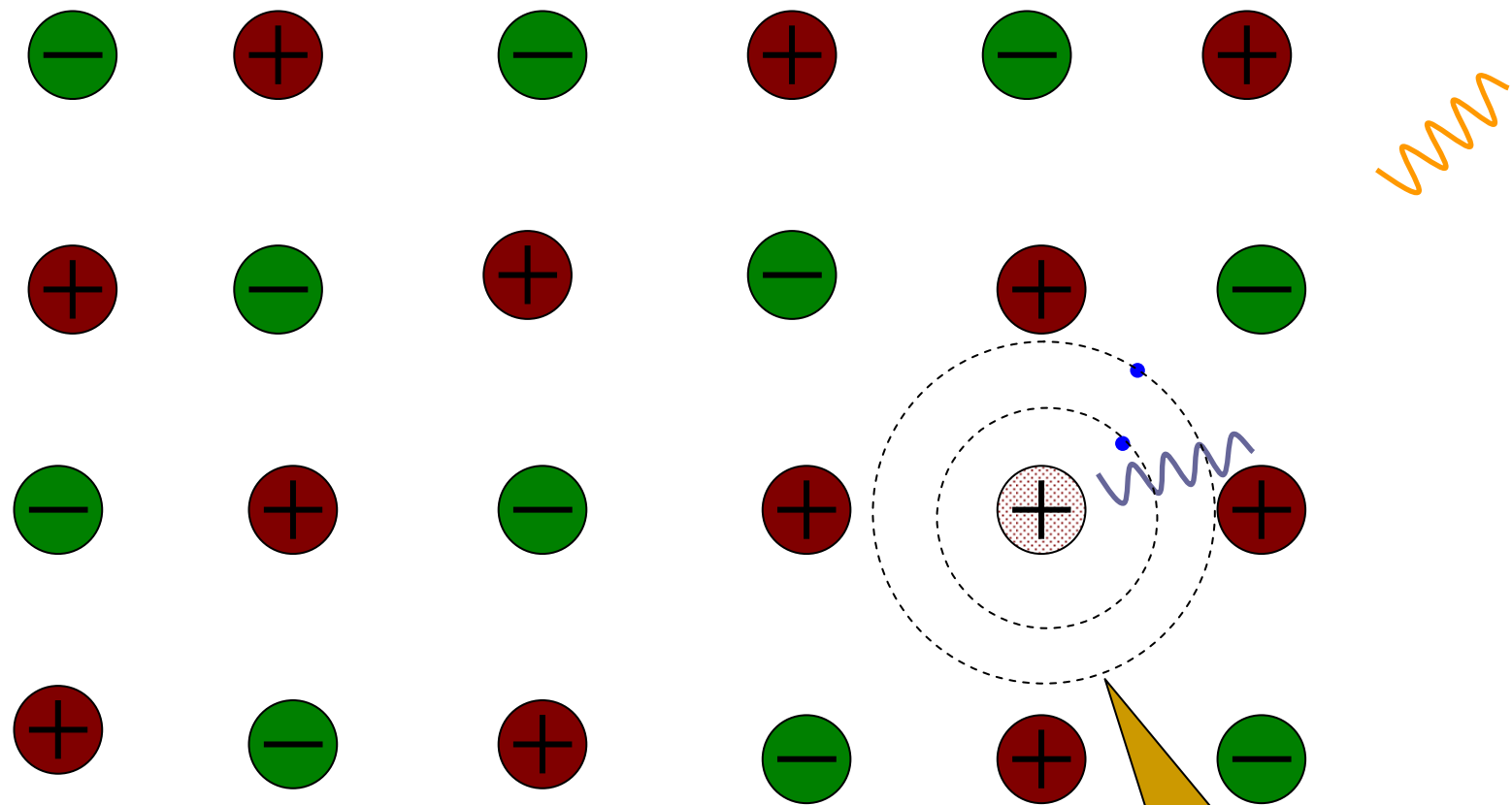


根据质量作用定律，平衡时

$$K = \frac{[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}][\text{P}_{\text{O}_2}]^{1/2}[\text{e}']^2}{[\text{O}_{\text{O}}]}$$

假设晶体中氧离子浓度不变，且 $2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = [\text{e}']$

$$\therefore \boxed{[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \propto \text{P}_{\text{O}_2}^{(-1/6)}}$$



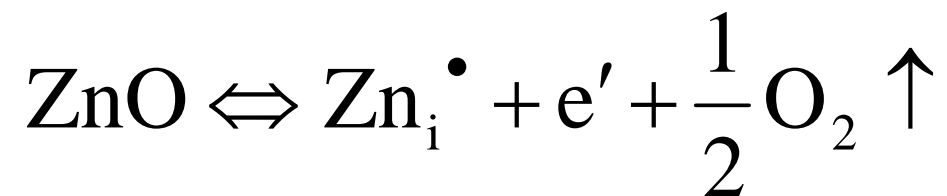
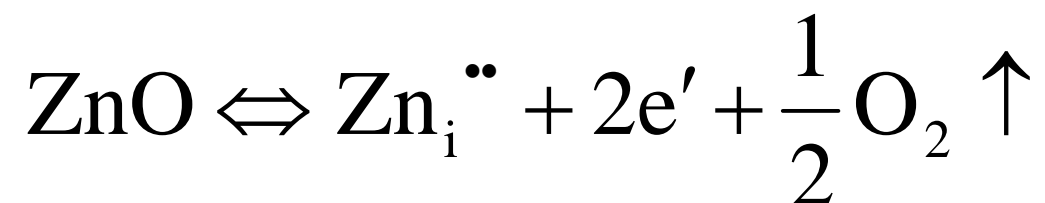
TiO_{2-x} 结构缺陷示意图

在氧空位上捕获
两个电子，成为
一种F-色心。

2) 阳离子间隙型

Zn_{1+x}O 和 Cd_{1+x}O 属于这种类型。过剩的金属离子进入间隙位置，带正电，为了保持电中性，等价的电子被束缚在间隙位置金属离子的周围，这也是一种色心。例如 ZnO 在锌蒸汽中加热，颜色会逐渐加深，就是形成这种缺陷的缘故。

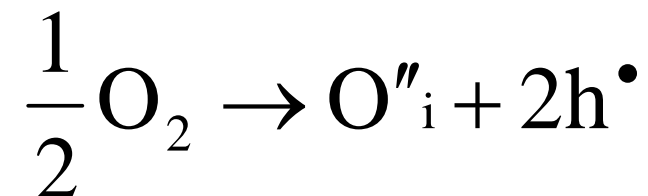
缺陷反应:



3) 阴离子间隙型

目前只发现 UO_{2+x} ，可以看作 U_2O_5 在 UO_2 中的固溶体，具有这样的缺陷。当在晶格中存在间隙负离子时，为了保持电中性，结构中引入电子空穴。这种材料为P型半导体。

缺陷反应:



根据质量作用定律: $K = \frac{[\text{O}''_{\text{i}}][\text{h}^{\bullet}]}{[\text{P}_{\text{O}_2}]^{1/2}}$

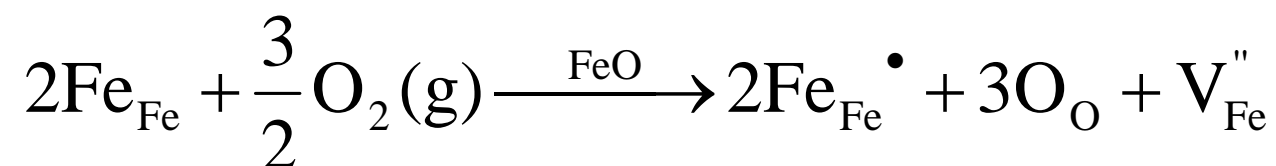
$$\therefore \boxed{[\text{O}''_{\text{i}}] \propto \text{P}_{\text{O}_2}^{(-1/6)}}$$

4) 阳离子空位型（负离子过剩）

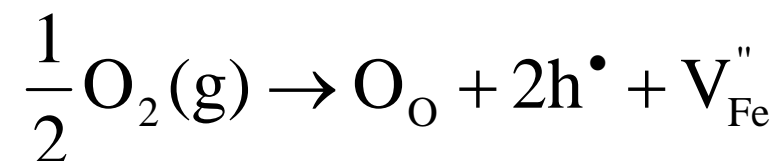
Cu_2O 、 FeO 属于这种类型的缺陷。当在晶格中存在阳离子空位时，为了保持电中性，在正离子空位周围捕获电子空穴。

以 Fe_{1-x}O 为例：可看作 Fe_2O_3 在 FeO 中的固溶体。

缺陷反应:



等价于:



由此可见，铁离子空位本身带负电，为了保持电中性，两个电子空穴被吸引到这空位的周围，形成一种V-色心。

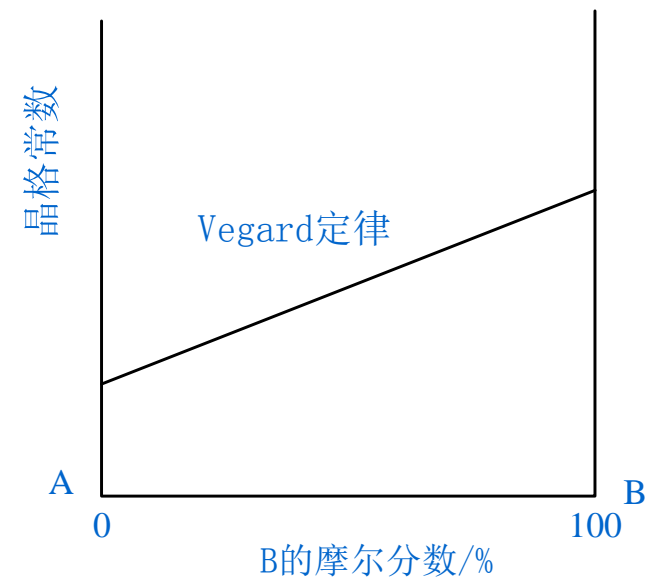
小结：

以非化学计量的观点来看问题，世界上所有的化合物，都是非化学计量的，只是非化学计量的程度不同而已。

固溶体的研究方法

1、最本质方法：X-ray衍射分析方法。

2、维加（Vegard）定律：
二元等价置换固溶体
的晶胞参数 a 与外加溶
质的浓度 c 成线性关系：



3、理论密度计算

$$\text{理论密度 } D_{\text{理}} = \frac{\text{(含有杂质的) 固溶体的晶胞质量 } W}{\text{晶胞体积 } V}$$

计算方法与步骤

- 1) 先写出可能的缺陷反应方程式
- 2) 根据缺陷反应方程式写出固溶体可能的化学式

3) 由化学式可知晶胞中有几种原子质点，计算出晶胞中第*i*种质点的质量：

$$W_i = \frac{(\text{原子数目})_i \times (\text{占有因子})_i \times (\text{原子质量})_i}{\text{阿佛加德罗常数}}$$

据此，计算出晶胞质量*W*

$$W = \sum_{i=1}^n W_i, \text{ 这里 } n \text{ 为晶胞中原子质点的种类}$$

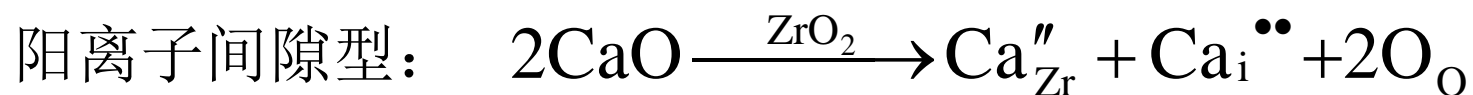
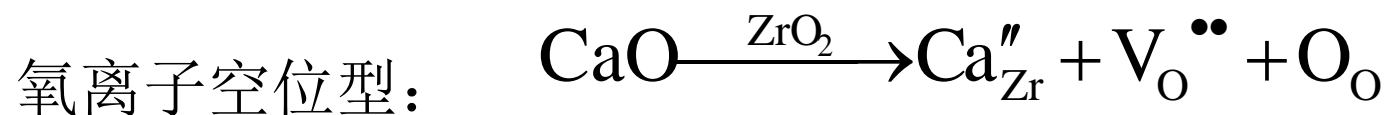
4) 求出晶胞体积 V : 根据晶胞参数计算各晶系的晶胞体积 V

5) 求出理论密度 $D_{\text{理}}$:
$$D_{\text{理}} = \frac{W}{V}$$

$D_{\text{理}}$ 计算举例

计算物质的量组成为0.15CaO-0.85ZrO₂固溶体的理论密度 $D_{\text{理}}$

1) 先写出可能的缺陷反应方程式



2) 根据缺陷反应方程式写出固溶体可能的化学式

氧离子空位型固溶体: $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$

阳离子间隙型固溶体: $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_{2x}\text{O}_2$

3) 计算晶胞质量W

分析： ZrO_2 属立方晶系，萤石结构，每个晶胞中有4个阳离子和8个阴离子。

对于氧离子空位固溶体 $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$

$$W = \sum W_i = \frac{4 \times \frac{0.15}{1} \times M_{\text{Ca}^{2+}} + 4 \times \frac{0.85}{1} \times M_{\text{Zr}^{4+}} + 8 \times \frac{1.85}{2} \times M_{\text{O}^{2-}}}{6.022 \times 10^{23}} \\ = 75.18 \times 10^{-23} \text{ g}$$

4) 求出晶胞体积V

$$V=a^3=(0.513 \times 10^{-7})^3=135.1 \times 10^{-24}\text{cm}^3$$

5) 求出理论密度 $D_{\text{理}}$

$$D_{\text{理}} = \frac{W}{V} = \frac{75.18 \times 10^{-23}}{135.1 \times 10^{-24}} = 5.564\text{g/cm}^3$$

实际值为 **5.447g/cm^3**