

# 《固体离子学》教学内容重构——基于固体热力学与玻尔兹曼理论

喻研 王成亮 (通讯作者)

华中科技大学 集成电路学院, 中国·湖北 武汉 430074

**摘要:**《固体离子学》作为电子科学与技术、微电子科学与工程等专业的重要课程,其传统教学内容按“离子的产生—传输—存储—应用”的现象逻辑组织,存在知识点碎片化、理论主线不清晰等问题。本文提出以固体热力学和玻尔兹曼输运理论为两大理论主线,对课程教学内容进行系统性重构。重构方案将原有教学内容整合为“热力学基础—缺陷化学—输运理论—应用拓展”四大模块,使离子产生问题回归缺陷形成热力学,离子输运问题回归玻尔兹曼输运方程,离子存储与应用问题回归电化学热力学与动力学,从而实现从“现象描述”到“理论驱动”的教学范式转换。该重构有助于学生在有限学时内建立固体离子学的统一理论框架,提升知识迁移能力与学科交叉创新能力。  
**关键词:** 固体离子学; 教学内容重构; 固体热力学; 玻尔兹曼输运理论

## Reconstruction of teaching content for "Solid Ionics"—Based on solid-state thermodynamics and Boltzmann transport theory

Yu Yan, Wang Chengliang (Corresponding author)

School of Integrated Circuits, Huazhong University of Science and Technology, China Hubei Wuhan 430074

**Abstract:** "Solid-state Ionics," as a crucial course in fields such as Electronic Science and Technology, Microelectronic Science and Engineering, traditionally organizes its teaching content based on the phenomenon logic of "ion generation-transport-storage-application." However, this approach suffers from issues such as fragmented knowledge points and unclear theoretical threads. This paper proposes a systematic reconstruction of the course content, centered around two theoretical threads: solid-state thermodynamics and Boltzmann transport theory. The reconstruction plan integrates the original teaching content into four modules: "Thermodynamic Basics," "Defect Chemistry," "Transport Theory," and "Application Expansion." This approach allows ion generation issues to be traced back to defect formation thermodynamics, ion transport issues to Boltzmann transport equations, and ion storage and application issues to electrochemical thermodynamics and kinetics. Consequently, it facilitates a paradigm shift from "phenomenon description" to "theory-driven" teaching. This reconstruction aids students in establishing a unified theoretical framework for solid-state ionics within limited class time, enhancing their ability to transfer knowledge and innovate across disciplines.

**Keywords:** Solid-state ionics; Teaching content reconstruction; Solid-state thermodynamics; Boltzmann transport theory

## 0 引言

半导体能够通过掺杂、电压、磁场、温度等方式调控导电性,是集成电路的基础和核心。同时,离子与电子密不可分——原子在得失电子后变为离子,离子掺杂正是半导体实现导电性调控的关键途径<sup>[1-3]</sup>。《固体离子学》课程旨在使学生深入理解离子的重要作用,了解以离子为基础的各种新器件与新领域,梳理电子与离子的关联以及各学科间的知识体系。

当前《固体离子学》的教学内容组织方式存在值得持续改进和优化的方面。课程大纲按“绪论—离子的产生—离子的扩散与吸脱附—离子导体—离子与能源—离子与环

境—离子与健康”的次序编排,这一结构遵循的是从离子自身性质到应用领域的“现象逻辑”,各章节之间缺乏统一的理论主线。学生在学习“离子产生”时接触缺陷化学,在学习“离子扩散”时接触输运理论,在学习“离子电池”时接触电化学热力学——知识点虽各自正确,但彼此之间缺少内在的理论关联,学生难以形成对固体离子学的整体性理解。

本文尝试提出一种教学内容的系统性重构方案,其核心思路是:以固体热力学和玻尔兹曼输运理论作为贯穿课程的两大理论主线,将原有教学内容重新组织为逻辑自洽的理论体系,使“离子从何而来、如何运动、如何应用”

三个基本问题在统一的理论框架下得到回答。

## 1 重构的理论基础

固体热力学为理解固体中离子的产生、存在与反应提供了第一性原理的基础。固体中离子的存在状态本质上是固体热力学平衡的产物——离子缺陷（如弗兰克尔缺陷、肖特基缺陷）的形成能决定了缺陷的浓度，缺陷反应方程和电中性条件是热力学平衡的必然要求。离子的掺杂过程，实质上是杂质原子在固体中占据特定格位或间隙位置的热力学选择；而离子的溶剂化、脱溶剂化等过程，同样可以从晶格能与溶剂化能的竞争中获得定量理解。

以固体热力学为主线，可以将原本分散在“离子的产生”“离子的存在状态”“离子化合物与离子固体”“缺陷与掺杂”“离子的溶剂化”等章节中的知识点统一起来。学生将不再零散地记忆缺陷的类型和反应方程，而是能够理解：缺陷之所以存在，是因为热力学驱动力使得体系的自由能降低。这种“从原理出发”的理解方式，远比“从现象出发”的记忆方式更为深刻和持久。

玻尔兹曼输运方程是描述非平衡态统计物理的核心工具，它从分布函数的演化出发，统一描述了粒子在外场驱动和碰撞散射共同作用下的输运行为。在固体离子学中，离子的扩散、漂移、电导等现象都可以纳入玻尔兹曼输运理论的框架。扩散系数、离子迁移率、电导率等宏观输运系数，都可以从玻尔兹曼方程在弛豫时间近似下推导得出。更重要的是，玻尔兹曼输运理论天然地统一了“离子输运”与“电子输运”——两者遵循相同的统计物理规律，差异仅在于载流子的种类、有效质量和散射机制。这一视角有助于学生打通《固体物理》《半导体物理》与《固体离子学》之间的知识壁垒。

将玻尔兹曼输运理论确立为离子输运的教学主线后，“离子的扩散理论”“离子的扩散系数”“离子的吸附与脱附”“固态电解质”“电子/离子混合导体”等内容将不再是彼此孤立的专题，而是玻尔兹曼输运理论在不同边界条件和不同载流子类型下的具体应用。

## 2 教学内容的重构方案

基于上述理论框架，本文将原有教学内容重构为四大模块。

### 2.1 模块一：固体热力学基础

本模块对应原“绪论”和“离子的产生”的核心内容，但重构后的讲授逻辑发生了根本变化。原课程从“什么是固体离子学”直接进入“离子的产生”，学生尚未建立理解离子行为所需的热力学工具。重构后，本模块首先讲授固体热力学的基本概念——晶格能、马德隆常数、玻恩-哈伯循环，然后在此基础上引入点缺陷的热力学理

论：缺陷形成能的物理起源、缺陷浓度与温度的关系（阿伦尼乌斯行为）、缺陷反应方程与 Brouwer 图。

本模块的教学方法以理论推导和课堂练习为主，辅以典型案例（如氧化锆中的氧空位、氯化钠中的肖特基缺陷）帮助学生建立直观认识：学生不再将“缺陷”视为需要记忆的孤立知识点，而是将其理解为热力学平衡的自然结果。正如一份固态离子学课程提纲所指出的：“缺陷反应的基本热力学原理”是固态离子学的核心基础。当学生理解了缺陷形成能如何决定缺陷浓度、电中性条件如何耦合不同缺陷 species 的浓度，他们就掌握了分析任意离子固体中离子行为的基本工具。

### 2.2 模块二：缺陷化学与离子态调控

本模块对应原“离子掺杂”“离子溶剂化”以及原“离子的分离与富集”的部分内容。在模块一基础上，进一步讨论如何通过化学手段调控离子的存在状态与浓度。

核心教学内容包括：掺杂热力学——杂质原子在固体中的固溶度、分凝系数、电价补偿机制；缺陷化学平衡——不同气氛（氧分压、金属活度）下缺陷浓度的调控；离子在界面和溶液中的行为——空间电荷层、离子溶剂化与脱溶剂化的热力学描述。

本模块的讲授重点在于让学生建立“离子态是可以设计和调控的”这一工程意识。通过缺陷化学平衡的计算练习（如 Brouwer 图的绘制与解读），学生能够定量理解不同条件下离子缺陷浓度的变化规律，为后续理解离子器件的性能调控奠定基础。

### 2.3 模块三：离子输运的玻尔兹曼理论

本模块是重构方案的核心，对应原“离子的扩散与吸附”和“离子导体”。重构后，本模块以玻尔兹曼输运方程为理论主线，系统讲授离子在固体中的输运行为。

教学内容按以下逻辑展开：输运问题的提出——从浓度梯度、电势梯度和温度梯度驱动的不可逆过程出发，引入输运现象的一般描述；玻尔兹曼输运方程——分布函数在外场和碰撞作用下的演化方程，弛豫时间近似；从玻尔兹曼方程到宏观输运系数——扩散系数、离子迁移率、电导率的微观表达式，爱因斯坦关系的推导；离子导体的分类与机理——将不同种类固态电解质（如银离子导体、氧离子导体、锂离子导体）的导电机理统一解释为玻尔兹曼输运框架下不同参数（载流子浓度、迁移率、活化能）的具体体现；电子-离子耦合输运——混合导体中两类载流子的协同与竞争。

本模块的教学方法采用“理论推导+数值计算+案例讨论”相结合的方式：教师从玻尔兹曼方程出发逐步推导出宏观输运系数，学生通过课后编程作业计算不同条件

下的离子电导率,课堂讨论聚焦于如何通过材料设计调控运输参数。学生将意识到,他们在《固体物理》和《半导体物理》中学到的电子输运理论,与离子输运遵循完全相同的统计物理规律。这种“统一性”的认识是学科交叉创新的重要基础。

## 2.4 模块四:电化学热力学、动力学与应用

本模块对应原“离子与能源”“离子与环境”和“离子与生命健康”。在模块一(热力学)和模块三(输运理论)的基础上,本模块将离子的存储、检测与器件应用纳入电化学热力学与动力学的理论框架。

核心教学内容包括:电化学势与电化学平衡——电化学势的热力学定义,能斯特方程,开路电压的决定因素;离子存储的热力学与动力学——嵌入反应的热力学、离子存储的动力学限制(扩散控制 vs. 表面控制);器件原理的统一理解——将锂离子电池、电化学电容器、离子传感器、电化学固体管等器件的工作原理统一解释为“离子在电场/浓度场驱动下的输运与反应”这一基本物理图像的具体实现。

本模块的讲授重点在于帮助学生建立“从基本原理到工程应用”的思维桥梁。例如,锂电池的开路电压不过是电化学势差的具体体现;离子传感器的响应机理不过是离子浓度变化导致电极电位偏移的能斯特响应;人工突触的工作原理不过是离子迁移导致的电导调制。当学生意识到所有这些看似不同的器件共享相同的物理基础时,他们便具备了从第一性原理出发理解和设计新型离子器件的能力。

## 3 重构后的优势分析

### 3.1 逻辑主线的转变

重构前,课程按“绪论→离子产生→离子扩散→离子导体→离子能源→离子环境→离子健康”的次序编排,本质上遵循的是“从离子自身到应用领域”的拓展逻辑。这种组织方式的优点是循序渐进、由浅入深,但缺点是各章节之间缺少统一的理论纽带——学生在学习缺陷反应方程,到学习能斯特方程时,很难意识到两者都是热力学的具体应用。

重构后,课程以“固体热力学”和“玻尔兹曼输运理论”为两大理论主轴,将全部教学内容纳入统一的理论框架。模块一和模块二解决“离子如何存在”的问题(热力学),模块三解决“离子如何运动”的问题(输运理论),模块四解决“离子如何应用”的问题(热力学+输运理论在器件中的综合体现)。三大问题之间的逻辑关系清晰,学生能够在有限的32学时内建立起固体离子学的完整知识图谱。

### 3.2 与先修课程的衔接优化

原课程大纲列出的先修课程包括热力学与统计热力学、固体物理、半导体物理、高等化学。重构方案充分利用了这些先修课程的知识储备:模块一的固体热力学直接

承接《热力学与统计热力学》和《固体物理》中关于晶格振动和热力学函数的内容;模块三的玻尔兹曼输运理论承接《固体物理》和《半导体物理》中关于载流子输运的内容;模块四的电化学热力学承接《现代化学基础》中的电化学基础知识。

### 3.3 对学生能力培养的强化

原课程大纲设定的课程目标是使学生“深入理解离子的重要作用,了解以离子为基础的各种新器件与新领域”。重构方案在此基础上更进一步:不仅让学生“知道”离子有哪些重要应用,更让学生“理解”这些应用背后的统一物理原理。当学生能够从缺陷形成能推导出缺陷浓度、从玻尔兹曼方程推导出离子电导率、从电化学势推导出电池开路电压时,他们便具备了“综合运用科学原理,对各类固体离子器件性能与发展所涉及的原理、器件结构、材料和工艺之间的复杂科学与工程问题”进行分析的能力。

## 4 结论与展望

《固体离子学》作为一门交叉学科课程,其教学内容的组织方式直接影响学生对学科整体图景的理解。本文提出的重构方案,以固体热力学和玻尔兹曼输运理论为两大理论主线,将原有按现象逻辑组织的教学内容整合为“热力学基础—缺陷化学—输运理论—应用拓展”四大模块。这一重构的核心价值在于:帮助学生从“记忆现象”转向“理解原理”,从“碎片化学习”转向“体系化建构”,从“被动接受”转向“主动迁移”。

通过教学内容重构,《固体离子学》可以从“电化学势”和“离子输运的微观图像”两条主线去梳理。这一重构方案能为《固体离子学》及相关课程的教学改革提供有益的参考,为培养具有扎实理论基础和学科交叉创新能力的人才贡献力量。

### 参考文献:

- [1] 王艳磊,刘亚伟,董坤等. 纳微尺度热力学与前沿应用[J]. 中国科学:化学, 2024, 54(1):112-120.
- [2] 李香庭,郭祝崑. 固体中的离子迁移研究[J]. 无机材料学报, 1986(3):262-268.
- [3] 陈树林,高鹏. 原位电子显微学探索固体中的离子迁移行为[J]. 物理, 2019, 48(3):168-179.

基金项目:本论文受华中科技大学教改项目(新工科背景下的电子科学与技术本科专业的构建与实践,2024)支持,项目编号:2024090。

作者简介:喻研(1984.02-),男,汉族,湖北武汉,博士,副教授,研究方向:固体电子学与半导体器件。

通讯作者:王成亮(1983.08-),男,汉族,河南,博士,教授,研究方向:固/液态离子能源器件。