

原因分析:

玻璃系统能否稳定存在, 由玻璃转变的动力学条件所决定。玻璃态的晶化包括成核、生长两个过程。玻璃系统在一定温度下的稳定性要同时考虑系统的成核速率与晶体生长速率。

甲系统的成核速率虽快, 但晶体生长速率慢, 总体结果使甲玻璃系统稳定性较乙强。

即玻璃相所允许的保温时间较乙短

乙系统晶体生长速率快, 但成核速率小, 使乙玻璃系统稳定性较好, 即玻璃相所允许的保温时间较长。

恩波学校

浙江大学 836 材料科学基础 2004 年试题及解析

一、填空题 (每空一分, 共 20 分)

1. 晶体的对称要素有宏观对称要素和微观对称要素之分。宏观对称要素包括: 轴对称轴、对称面、对称中心、面心一点对称 等, 微观对称要素包括: 滑移面、螺旋轴 等。
2. 硅酸盐的基本单元是 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体。硅酸盐是掺入改性阳离子后, 氧化硅结构的变化构型, 根据四面体的排列方式可以将其总体分为: 岛状、链状、层状、架状、三维骨架结构 等。
3. 影响固溶体的因素很多, 根据 Hume-Rothery 规律, 主要的影响因素为: 尺寸因素、电价因素、电负性因素 等。
4. 根据晶体化学基本原理, 晶体中的键型有 金属键、离子键、共价键、分子键、氢键 等几种, 而实际材料的键合可以用一个确定键性的 键型四面体 表面或内部的一个点来表示。

二、选择题 (每题 3 分, 共 45 分)

1. 晶面间距通常具有的特性是:
 - A 低指数的面间距较大, 高指数的面间距小, 面间距最大的面是平行于 (或原子) 最密排的面
 - B 高指数的面间距较大, 低指数的面间距小, 面间距最大的面是垂直于 (或原子) 最密排的面
 - C 高指数的面间距较大, 低指数的面间距小, 面间距最大的面是垂直于 (或原子) 最稀疏的面

答: A。一般情况, 低指数的晶面其晶面间距较大, 高指数的晶面其晶面间距较小。还与具体的晶胞类型有关, 如面心立方或体心立方的最大晶面间距分别为 $\frac{a}{\sqrt{2}}$ 或 $\frac{a}{2}$, 而不是 $\frac{a}{\sqrt{3}}$ 。低原子最密排晶面间距最大总是成立的。
2. 金属键的特点是:
 - A 电负性很小, 吸引力弱而弱; 晶体中电子“共有化”, 原子排列较紧密
 - B 电负性很小; 吸引力强而强; 晶体中电子“共有化”, 由于有方向性键合, 所有原子排列稀疏
 - C 电负性很小; 吸引力强而强; 晶体中电子“共有化”, 原子排列较紧密

答: C。金属电负性小, 即原子易失去电子成为正离子, 原子以金属键结合。原子实离子实作用结合在一起, 原子排列较紧密。金属原子结合成晶体时, 价电子几乎是自由的, 即晶体中电子“共有化”。

3. 氧化硅可以有多种晶体结构形态, 除了石英外还有方石英和鳞石英等。其中方石英和鳞石英分别属于:

- A 六方 ZnS 结构和立方 ZnS 结构
B 闪锌矿和纤锌矿结构
C 金刚石结构和六方 ZnS 结构

答: B。方石英结构和立方 ZnS (闪锌矿) 结构相似, 鳞石英结构和六方 ZnS (纤锌矿) 结构相似。

4. 高分子材料的结晶区是指:

- A 同一大分子不同链段组成折叠结晶区
B 不同分子的某些链段组成折叠结晶区
C 既包括同一大分子不同链段组成折叠结晶区, 又包括不同分子的某些链段组成折叠结晶区

答: C。

5. 设 ΔG 为氧化物 MO 的肖特基缺陷形成自由能变化, 则对该体系中肖特基形成

的 $[V_M]$ 和 $[V_O]$ 空位的总浓度 $[V]$ 的计算式为:

- A $[V] = \exp(-\frac{\Delta G}{kT})$
B $[V] = 2\exp(-\frac{\Delta G}{kT})$
C $[V] = 2\exp(-\frac{\Delta G}{2kT})$

答: C。肖特基缺陷反应方程: $0 = [V_M] + [V_O]$ 平衡常数:

$$K_c = [V_M][V_O], [V_M] = [V_O], [V] = [V_M] + [V_O] = 2K_c^{1/2} = 2\exp(-\frac{\Delta G}{2kT})$$

6. 左、右螺旋型位错的位错线在一个平行于它们的力的作用下将产生何种变形:

- A 相反且垂直于力的方向
B 相同且平行于力的方向
C 相反且平行于力的方向

答: A。螺旋位错的位错线随外力垂直于应力方向。

7. 在中间能带中, 把电子浓度和晶体结构键明确对应关系的称为:

- A 电子组
B 键网络
C 拓扑键网络

答: A。

8. 各种物态状态的双体分布函数不同, 对应非晶态物质, 其特点是:

- A 原子分布几率能表现出明显的峰

B 在近程范围内出现原子分布几率密度较大的峰

C 平均自由程外各处原子的分布几率相等

答: B。非晶态物质结构特点: 短程有序, 长程无序, 因而在近程范围, 非晶态原子分布几率和晶态相似。

9. 非晶态半导体的主要类型有四面体配位的 (如非晶硅及非晶锗等) 和键系非晶半导体等, 其中键系非晶半导体结构的主要特点是:

- A 键系元素仅形成层状结构, 层间靠范德华力结合
B 键系元素仅以链状或环状结构存在
C 键系元素通常为二配位并富有孤电子

答: C。键系半导体中, 二配位材料如 α -Si, 常形成链状或环状结构, 但 As_2S_3 等二元键系化合物则可形成层状结构, 层间以范德华力结合。所以 A, B, 都是错误的说法。

10. 当玻璃从高温冷却到室温时, 保持着的变温度区间的某一温度相应的平衡结构状态 and 性能。该温度称“假想温度”, 一般地说:

- A 淬火玻璃的假想温度高, 退火玻璃的假想温度低
B 淬火玻璃的假想温度低, 退火玻璃的假想温度高
C 淬火玻璃和退火玻璃的假想温度相等

答: A。玻璃粘度较大, 冷却速度快时, 晶体结构来不及变化, 比实际温度高时的平衡结构就被冻结下来。冷却速率越大, 假想温度越高。淬火冷却速率比退火冷却速率大, 因而淬火玻璃的假想温度也较高。

11. 弗兰克-列德 (Frank-Read) 位错增殖原理中位错环的不断产生是由于:

- A 在材料的不同各点上同时施加外力引入
B 最初位错的存在且不断增殖所致
C 两端被钉扎的一段位错受到应力的作用引起

答: C。

12. 对应原子随机迁移引起的扩散, 其扩散系数以 $D = \frac{1}{2} a^2 \Gamma$ 表示, 则式中适用于:

- A 所有简单点阵且原子的跃迁距离为 a 的体系
B 所有立方点阵且格常数为 a 的体系
C 所有立方点阵且原子的跃迁距离为 a 的体系

答: A。上式由扩散统计方法, 结合菲克第一定律推导出, 适用于所有晶体的扩散系数。a 为原子迁移距离。

13. 长波极限下的声学波和光学波可以看作是:

- A 极化波和弹性波
B 弹性波和极化波
C 极化波和连续介质

答: B。长声学波可看作弹性波, 长光学波的晶格可以看作是连续介质。

恩波学校

上海翔高

14. 实际晶体中不同方向布里渊区边界上能量被分隔开的宽度可以不同, 因而晶体的实际禁带宽度是由:

- A 某一方向布里渊区边界上能量的间隔所确定
- B 几个方向上的禁带宽度共同决定
- C 特点方向布里渊区边界上能量的间隔所确定

答: B. 禁带指能带结构中态密度为零的区域, 常用米表示价带和导带之间的态密度为零的能量区间, 实际晶体各个方向上的禁带宽度可能不相同, 因而实际的禁带宽度可能是几个方向上的禁带宽度共同决定的, 由最小禁带宽度决定。

15. 爱因斯坦模型和德拜模型处理比热问题时, 由于采用的近似条件不同, 因而适用的范围也不同。实际上,

- A 爱因斯坦模型特别描述的是声学声子的贡献, 德拜近似更适用于高温
- B 爱因斯坦模型特别描述的是光学声子的贡献, 德拜近似更适用于高温
- C 爱因斯坦模型特别描述的是光学声子的贡献, 德拜近似更适用于低温

答: C. 爱因斯坦模型假设晶体中所有的原子都以相同的频率振动, 常用于描述声学谱的一部分, 特别是对光学声子的贡献。低温下只有频率较低的格波 (长声学波) 对比热才有重要贡献, 对长声学波可以看作连续介质弹性波, 德拜模型以连续介质的弹性波来代替格波, 因此德拜近似更适用于低温。

三、分析计算题 (第3题10分, 其余每题15分, 共85分)

1. 设一种氧化物 MO 形成肖特基缺陷, 其缺陷浓度可用公式

$$[V_M] = [V_O] = \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right)$$

$$[V_M] = 8.516 \times 10^{-8}, (1) \text{ 试求出氧化物 MO 的肖特基缺陷生成能 } E_f \text{ (} k = 8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/K)}.$$

(2) 若在 MO 中掺入杂质使其形成浓度为 10^{-3} 的 M 空位, 试确定在什么温度下系统开始受到杂质缺陷浓度控制?

【参考答案】:

$$(1) \Delta G = -2kT \ln([V_M]) = -2 \times 8.62 \times 10^{-5} \times 1873 \times \ln(8.516 \times 10^{-8}) = 6.0 \text{ eV}$$

$$(2) [V_M] = 2 \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right), \text{ 当 } [V_M] = 10^{-3} \text{ 时:}$$

$$T = -\frac{E_f}{k \ln([V_M])} = -\frac{6.0}{2 \times 8.62 \times 10^{-5} \times \ln(10^{-3})} = 1511 \text{ K} = 1238^\circ \text{C}$$

由计算可得: 当温度低于 1238°C 时系统受杂质缺陷浓度控制。

2. 钙钛矿 (CaTiO_3) 是典型的 ABO₃ 结构, 其晶胞是由 Ca 原子和 Ti 原子的正交简单格子各一套, O 原子的正交简单格子三套, 相互穿插构成。若以 Ca 原子的格子

作为基体, Ti 原子的格子换位 $1/2(a+b+c)$ 插入, 而三套 O 原子的格子分别配置于

$(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}), (\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}), (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ 。

- (1) 画出钙钛矿的理想晶胞结构。[注: 单位晶胞中含一个 CaTiO_3 分子]
- (2) 确定结构中 Ti^{4+} 的最近邻离子是什么? Ti^{4+} 的最近邻离子配位数是多少? 形成什么配位多面体?
- (3) 根据(1)所得的晶胞图, 最简画出 (111) 晶面的原子排列图。

【参考答案】:

(1)



(2) 结构中 Ti^{4+} 的最近邻离子是 O, Ti^{4+} 的最近邻离子配位数为 6, 形成八面体配位多面体。

(3) (111) 面原子排列如下图所示



3. 一种材料在 1300°C 时的粘度为 $3100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 在 800°C 时的粘度为 $10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。

已知粘度 η 和温度 T 的关系满足公式 $\lg \eta = A + \frac{B}{T}$, (1). 试求在 1050°C 时的粘度。

(2). 考虑在该温度下急冷, 是否能形成玻璃。

【参考答案】:

$$\lg 3100 = A - B/1573$$

$$\lg 10^6 = A - B/1073$$

$$A = -6.18 \quad B = 15224$$

$$\text{当 } T = 1323 \text{ K 时, } \eta = 2.1 \times 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

$$(2) \text{ 玻璃化转变温度的 } \eta_{\text{max}} \text{ 相当于 } \eta_{\text{max}} = 10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

1050°C 时的黏度 η 或 η_{max} 因凡, 在该粘度下急冷, 无法形成玻璃。

4. 应用佩-埃模型, 定量地计算克服点阵阻力推动位错运动的切应力的公式

$$\text{如下表示: } \tau_p = \frac{2\pi}{b} \exp\left(-\frac{2\pi v}{kT}\right) = \frac{2\pi}{b} \exp\left(-2\pi v/b\right), \text{ 其中 } w \text{ 为位错宽度, } b$$

为位错强度, $w = \frac{2\pi}{b}$ 为间距, v 为的松比, μ 为切变模量。(1) 试说明为什么晶

体面移通常发生 (2) 考虑在同一晶面上和相邻晶面不

同, 若选择一个晶面为另一个的两倍, 则其切应力将是另一个的多少倍?

参考答案:

(1) 对于一个给定的晶面, 由于位错面的间距大, 相邻晶面上原子对齐的作用力较

弱, 所有相邻晶面的间距有较大的宽度, 即间距大的 w 较大, 位错移动

晶体移易, 主要原子密排。

原子最密排晶面的原子间距小, 晶体移易在密排面推移的位错和间距大, 小。

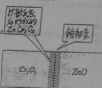
较小, 所以晶体移易发生在原子密排晶面。

$$(2) \text{ 同一晶面上 } w, \mu \text{ 均相同, } b_1 = 2b_2, \tau_{p1} = \left(\frac{2\pi}{b_1}\right)^{1/2} \left(\frac{2\pi}{b_2}\right)^{1/2}$$

5. 利用 ZnO 和 Cr_2O_3 两种氧化物, 在一定条件下经相互扩散反应形成尖晶石 ZnCr_2O_4 。已知 Zn^{2+} 和 Cr^{3+} 在尖晶石 ZnCr_2O_4 中的扩散系数与温度的关系分别为:

$$D_{\text{Zn}^{2+}, \text{ZnCr}_2\text{O}_4} = 6 \times 10^{-12} \exp\left(-\frac{156732(\text{cal/mol})}{RT}\right) \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_{\text{Cr}^{3+}, \text{ZnCr}_2\text{O}_4} = 8.5 \times 10^{-12} \exp\left(-\frac{128904(\text{cal/mol})}{RT}\right) \text{ m}^2/\text{s}$$



$R = 1.957 \text{ cal/mol K}$, 试求 1130°C 时 Zn^{2+} 和 Cr^{3+} 分别在尖晶石 ZnCr_2O_4 中的扩散系数。(2) 设两种氧化物 ZnO 和 Cr_2O_3 扩散反应形成尖晶石 ZnCr_2O_4 的模型如图所示, 制备时将两种氧化物在两种氧化物 ZnO 和 Cr_2O_3 的界面上下压制成型并在 1130°C 进行扩散反应。(标记用铂丝电极不影响离子在不同氧化物间的扩散) 试根据得到的数据判断经一定时间的扩散反应后, 的位置是否发生移动? 如果移动则说明向哪个方向移动。

【参考答案】:

(1) 1130°C 时 Zn^{2+} 和 Cr^{3+} 在尖晶石中的扩散系数为:

$$D_{\text{Zn}^{2+}, \text{ZnCr}_2\text{O}_4} = 6 \times 10^{-12} \exp\left(-\frac{156732}{1.957 \times 1403}\right) = 1.600 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_{\text{Cr}^{3+}, \text{ZnCr}_2\text{O}_4} = 8.5 \times 10^{-12} \exp\left(-\frac{128904}{1.957 \times 1403}\right) = 1.352 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$$

(2) $D_{\text{Zn}^{2+}, \text{ZnCr}_2\text{O}_4} > D_{\text{Cr}^{3+}, \text{ZnCr}_2\text{O}_4}$ 扩散反应后 Cr_2O_3 侧的铂丝电极受到试样的压力作用, 标记的位置朝 ZnO 方向移动。

6. Al_2O_3 在 MgO 中将形成有限固溶体, 在低共熔温度时, 约含 18wt% 的 Al_2O_3 溶入 MgO 中。(1) 分别写出 Al^{3+} 为填隙离子和 Al^{2+} 为填隙离子时的扩散反应方程和相应分子式 (包括空位)。(2) 试分别计算 Al^{2+} 为填隙离子时和 Al^{3+} 为填隙离子时的实际固溶分子式 (包括空位)。(3) 不考虑体积变化时固溶体形成前后的相对密度变化。(其中 Al_2O_3 和 MgO 的分子量分别为 102 和 40.3)

【参考答案】:

(1) Al^{3+} 为填隙离子时: Al_2O_3 溶入 (摩尔数)



上海交大

a 2a 3a 3a

这时固溶体的分子式为: $M_{0.5-3a}[V_{Mg}^{2+}]_{3a}Al_{3a}O$

Al^{3+} 为间隙离子时: (n 为 Al_2O_3 掺入摩尔数)



a 2a a 3a

这时固溶体的分子式为: $M_{0.5-2a}[V_{Mg}^{2+}]_{2a}Al_{3a}O$

(2) 设: Al_2O_3 掺入的摩尔分数为 x, $x = \frac{18/102}{18/102 + 82/102} = 0.08$, Al 元素掺入时

摩尔分数为 $3 \times 0.08 = 0.24$

Al^{3+} 为间隙离子时:

这时固溶体的分子式为: $M_{0.5-3x}[V_{Mg}^{2+}]_{3x}Al_{3x}O$

$$\frac{Al}{Mg} = \frac{3x}{1-x} = \frac{3x}{1-0.08} \quad x = 0.09$$

得到生成间隙型固溶体时的分子式为: $M_{0.5-0.27}[V_{Mg}^{2+}]_{0.27}Al_{0.27}O$

Al^{3+} 为置换离子时:

这时固溶体的分子式为: $M_{0.5-2x}[V_{Mg}^{2+}]_{2x}Al_{3x}O$

$$\frac{Al}{Mg} = \frac{3x}{1-x} = \frac{3x}{1-0} \quad x = 0.12$$

得到生成置换型固溶体时的分子式为: $M_{0.5-0.24}[V_{Mg}^{2+}]_{0.24}Al_{0.24}O$

(3) 生成间隙型固溶体和生成置换型固溶体时的密度分别为 ρ_{H_2O} 和 ρ_{MgO}

密度为 ρ

$$\text{生成间隙型固溶体密度变化为: } \frac{\rho_0}{\rho} = \frac{0.78 \times 40.3 + 0.18 \times 102 + 18}{40.3} = 1.56$$

$$\text{生成置换型固溶体密度变化为: } \frac{\rho_0}{\rho} = \frac{0.82 \times 40.3 + 0.18 \times 102 + 18}{40.3} = 1.56$$

恩波学校

上海翔高

上海翔高