

浙 江 大 学

二〇〇八年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目 材料科学基础

编号 836

注意：答案必须写在答题纸上，写在试卷或草稿纸上均无效。

(共七题，满分共 150 分，其中第三、四两题每题 25 分，其余各题每题 20 分)

一、若考虑两个原子的电负性差并不是非常大，则两个原子间成键时都不会完全放弃外层的价电子到另一个原子的外层轨道而形成纯粹的离子键，则这时两个原子所成化学键具有一定的共价键成份，利用下式可以通过两个成键原子间电负性差 ΔE 来计算确定两个原子间所形成的化学键中共价键成份的多少

$$\text{Covalent}(\Delta E) := \exp(-0.25 \cdot \Delta E^2)$$

(1) 试分别计算 Si-O 和 Na-Cl 原子间所形成的化学键中共价键的含量份数。(电负性：Si=1.8; O=3.5; Na=0.9; Cl=3)

(2) 给出最常见的 SiO₂ 和 NaCl 结构示意图。

(3) 以所给出的结构形式为例，试分析共价键成份的多少与所形成结构之间的关系。

二、铜在一定温度时会产生空位缺陷(即热缺陷)，其空位形成激活能为 $Q=20,000 \text{ cal/mole}$ ，已知铜为FCC结构，晶格常数为 $3.62 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ， $R=1.99 \text{ cal/mole K}$ ，(1) 试求单位体积内的格点数。(2) 试计算铜在室温的25°C和接近熔点的1084°C时单位体积中的空位数量。(3) 确定25°C和1084°C时的空位密度(即格点位置上空位所占比例)

三、一种BCC结构材料，其晶胞参数为 $a_0 = 2.866 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ，(1) 试分别计算(110)和(112)晶面的原子面密度，(2) 计算(112)和(110)晶面的晶面间距，(3) 确定在这两个晶面上通常哪个晶面更容易产生滑移，并给出其滑移方向和Burgers矢量的大小。

四、在BCC和FCC两种不同晶体结构的铁中进行渗碳，通过扩散过程将表面的纯碳逐渐扩散进入材料，要求在材料表面渗入1.0%的碳，设扩散可以考虑成在一维方向进行，材料的扩散系数不随浓度而变化，(材料的扩散激活能为：

$$Q_{FCC} = 32900 \text{ cal/mole},$$

$$Q_{BCC} = 20900 \text{ cal/mole}, \text{ 本征扩散}$$

$$\text{常数: } D_{0,FCC} = 0.23 \text{ cm}^2/\text{sec},$$

$$D_{0,BCC} = 0.011 \text{ cm}^2/\text{sec}, \text{ 气体常数}$$

The Error Function

Z	erf(Z)	Z	erf(Z)	Z	erf(Z)
0.00	0.0000	0.55	0.5633	1.3	0.9340
0.025	0.0282	0.60	0.6039	1.4	0.9523
0.05	0.0564	0.65	0.6420	1.5	0.9661
0.10	0.1125	0.70	0.6778	1.6	0.9763
0.15	0.1680	0.75	0.7112	1.7	0.9838
0.20	0.2227	0.80	0.7421	1.8	0.9891
0.25	0.2763	0.85	0.7707	1.9	0.9928
0.30	0.3286	0.90	0.7970	2.0	0.9953
0.35	0.3794	0.95	0.8209	2.2	0.9981
0.40	0.4284	1.0	0.8427	2.4	0.9993
0.45	0.4755	1.1	0.8802	2.6	0.9998
0.50	0.5205	1.2	0.9103	2.8	0.9999

$R=1.987 \text{ cal/mole.K}$) (1) 试分别计算两种不同晶体结构的铁中碳原子的扩散系数，(2) 计算经 912°C (1185 K) 和 1 小时扩散后，在 BCC 和 FCC 两种结构的材料中表面下 0.1 cm 处的碳含量，(3) 如果要保证在 FCC 结构材料中表面下 0.1 cm 处的碳含量与 BCC 结构中相同，试计算所需扩散时间为多少？

五、一个玻璃体系，在温度为 973 K 时粘度为 10^{13} poise ，温度为 1473 K 时粘度为 10^7 poise 。实际上体系的粘度变化规律与相应激活能有关，这种关系满足 Arrhenius 公式，但随温度的升高体系的粘度是减小的。(1) 确定该玻璃体系在这一温度范围附近产生粘性流动的激活能大小 (气体常数 $R=1.987 \text{ cal/mole.K}$)，(2) 计算该玻璃体系的熔化温度 (设其粘度达 500 poise 时玻璃熔化)

六、对于简单立方结构，已知原胞的基矢为 $\mathbf{a}_1 = a\mathbf{i}$, $\mathbf{a}_2 = a\mathbf{j}$, $\mathbf{a}_3 = a\mathbf{k}$ 。(1) 绘出它的第一布里渊区，(2) 计算出该布里渊区的体积，(3) 计算在布里渊区边界处可能出现的最大能量自由电子和最小能量自由电子的能量差值 (可直接利用 \hbar, h, m, a 等表示)。

七、在氧化镁晶体中，若肖特基缺陷生成焓为 6 eV ，(1) 计算 1600°C 时作为热本征缺陷的镁空位浓度是多少。(2) 若在氧化镁晶体中掺杂三氧化二铝生成镁空位，试写出缺陷方程。(3) 计算 1600°C 时掺杂有百万分之一 (摩尔比) 三氧化二铝的氧化镁晶体中是热缺陷占优势还是杂质缺陷占优势？如果要保证杂质缺陷的影响小于本征缺陷的影响，则掺杂三氧化二铝的摩尔浓度最多可以是多少？($k = 8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$)

材料科学基础试题参考答案 (非标答)

1. (1) 对于 Si-O: Covalent $(\Delta E) = \exp(-0.25\Delta E^2)$
 $= \exp(-0.25 \times (3.5-1.8)^2)$
 $= 0.486$

对于 Na-Cl: Covalent $(\Delta E) = \exp(-0.25\Delta E^2)$
 $= \exp(-0.25 \times (3.-0.9)^2)$
 $= 0.332$

(2)



(3) 原子之间所形成的化学键中共价键的含量分数越高, 越容易形成共价键结构

2. (1) 试求单位体积内的格点数

晶胞体积: $V = a^3 = (3.62 \times 10^{-10})^3 = 4.7438 \times 10^{-29} \text{ m}^3$

单位晶胞格点数 $8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 4$

因此单位体积格点数 $N = 4 / (4.7438 \times 10^{-29}) = 8.432 \times 10^{28}$

(2) 试计算铜在室温的 25°C 和接近熔点的 1084°C 时单位体积中的空位数量

$n = N \exp(-Q/RT)$

室温的 25°C 时单位体积中的空位数量

$n = N \exp(-20000 / (1.99 \times 298)) = 1.901 \times 10^{14} \text{ 个}$

接近熔点的 1094°C 时单位体积中的空位数量

$n = N \exp(-20000 / (1.99 \times (273 + 1084))) = 5.122 \times 10^{24} \text{ 个}$

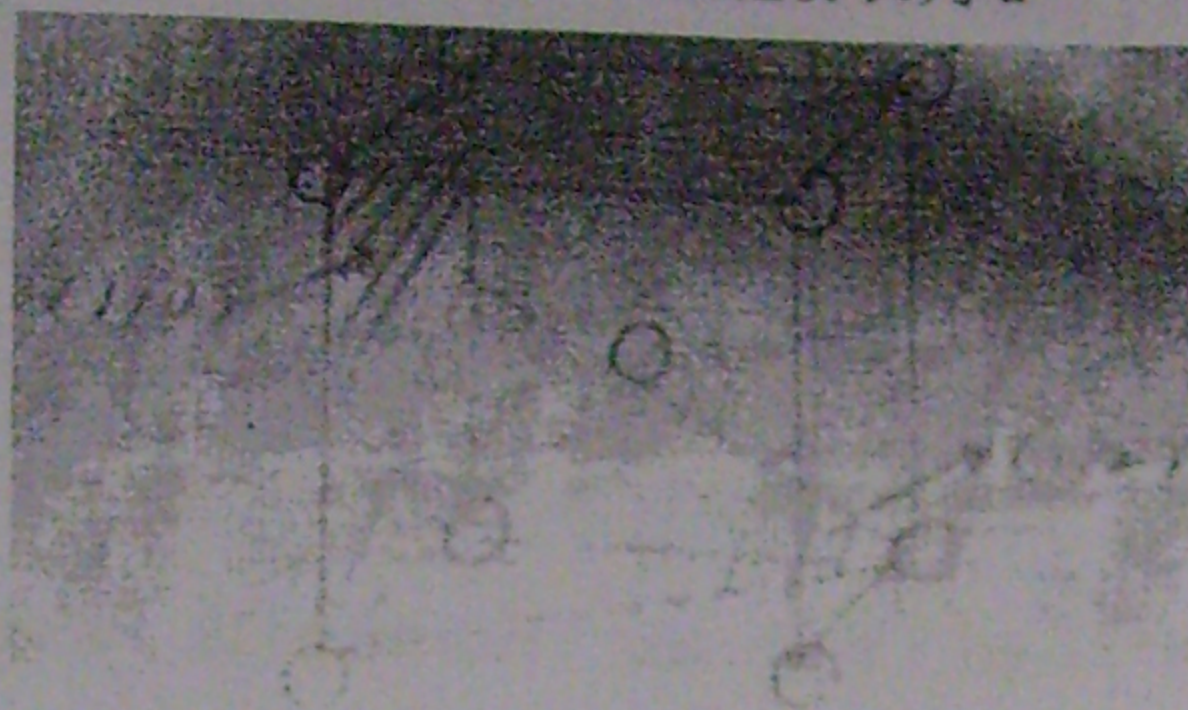
(3) 确定 25°C 和 1084 时的空位密度 (即格点位置上空位所占的比例)

$$[V_m] = n/N$$

$$[V_m] = n/N = 1.901 \times 10^{14} / 8.432 \times 10^{28} = 2.255 \times 10^{-15}$$

$$[V_m] = n/N = 5.122 \times 10^{24} / 8.432 \times 10^{28} = 6.075 \times 10^{-4}$$

3. (1) BCC 结构的晶胞如下图所示, 设晶胞棱长为 a



在一个晶胞中 (110) 面的面积 $\sqrt{2} a^2$, 在这个面上有 2 个原子, 所以其面密度为 $\rho_{(110)} = 2 / \sqrt{2} a^2 = 1.721 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$

在一个晶胞中 (112) 面的面积 $(\sqrt{6}/4) a^2$, 在这个面上有 2 个原子, 所以其面密度为 $\rho_{(112)} = 6 / (\sqrt{6}/4) a^2 = 1.721 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$

$$(2) (112) \text{ 面的面间距为: } d_{(112)} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = 0.2866 / \sqrt{6} = 0.1170 \text{ nm}$$

$$(112) \text{ 面的面间距为: } d_{(112)} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = 0.2866 / \sqrt{2} = 0.2027 \text{ nm}$$

(3) BCC 结构铁中, (110) 晶面原子面密度最高, 晶面间距大, 于是位错滑移阻力最小, 因此 (110) 面容易滑移, 滑移方向原子线密度较大方向 [111],

$$\text{Burges 矢量的大小为 } \sqrt{3}/2a = 0.2482 \text{ nm}$$

4. (1) 试分别计算两种不同晶体结构的铁中碳原子的扩散系数

$$D = D_0 \exp(-\Delta G / RT)$$

$$\text{对于 FCC } D_{\text{FCC}} = D_0 \exp(-\Delta G / RT) = 0.23 \times \exp(-32900 / (1.987 \times 1185)) \\ = 1.965 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$\text{对于 BCC } D_{\text{BCC}} = D_0 \exp(-\Delta G / RT) = 0.011 \times \exp(-20900 / (1.987 \times 1185)) \\ = 1.53632 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

(2) 计算经 1185K 和 1h 扩散后, 在 BCC 和 FCC 两种结构的材料表面下 0.1cm 处的碳含量

初始条件: $C=1\%$ ($t=0, x<0$)

$C_0=0$ ($t=0, x>0$)

若扩散时间 $t=1h$, $x=0.1cm$ 求 C_1

应用半无限一维扩散公式: $C(x, t) = C_0 + (C_s - C_0) (1 - \operatorname{erf}(x/2\sqrt{DT}))$

对于 FCC 结构 $\beta=1.8797$ 查误差函数表得: $\operatorname{erf}(\beta)=0.9928$

$$C=1\% \times (1-0.9928) = 0.0072\%$$

对于 BCC 结构:

$$\beta=0.6723 \quad \operatorname{erf}(\beta) = (0.6778-0.6420) \times (0.6723-0.65) + 0.6420 = 0.6428$$

$$C=0.35\%$$

$$(3) 0.35\% = 1\% \times (1 - \operatorname{erf}(\beta)) \quad \operatorname{erf}(\beta) = 0.6428 \quad \beta = 0.6723$$

$$x/2\sqrt{DT} = 0.6723 \quad t = 2.8 \times 10^6 s = 777h$$

5. 由 Arrhenius 公式

$$K = k_0 \exp(-E_a/RT)$$

$$1. \text{ 可得 } 10^{13} = k_0 \exp(-E_a/(1.987 \times 973)) \quad (1)$$

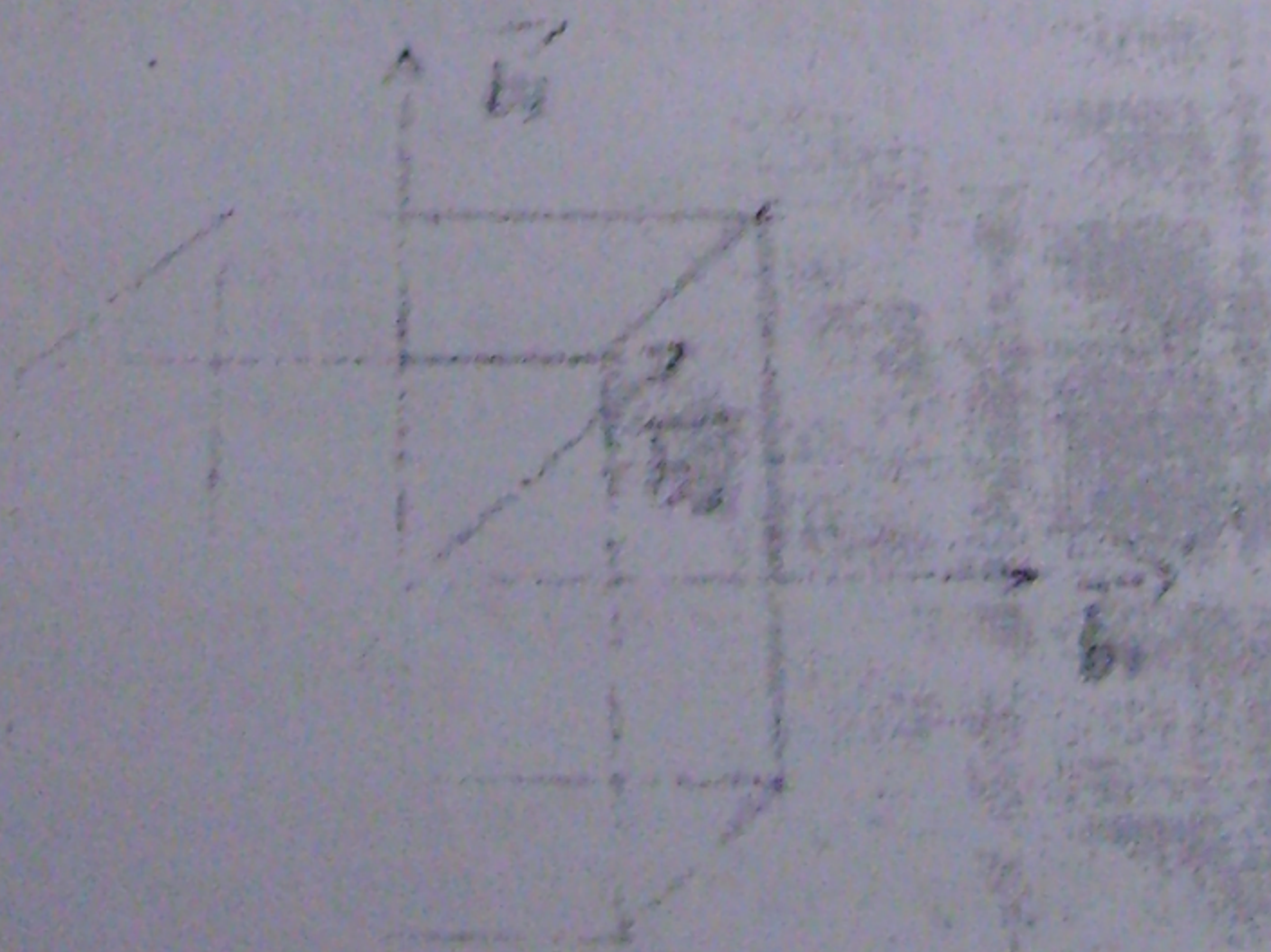
$$10^{17} = k_0 \exp(-E_a/(1.987 \times 1473)) \quad (2)$$

联立方程可得 $E_a = -78688 \text{ cal/mol}$

$$2. 500 = K_0 \exp(-E_a/(1.987t)) \quad \text{代入 } E_a = -78688 \text{ cal/mol}$$

得 $t = 1642K$ 即熔化温度

6. (1) 简单布里渊区 (简单立方的第一布里渊区如下图)



(2) 简单立方所对应的倒格基矢为

$$b_1 = 2\pi (a_2 \times a_3 / v_0) = (2\pi/a) i$$

$$b_2 = 2\pi (a_3 \times a_1 / v_0) = (2\pi/a) j$$

$$b_3 = 2\pi (a_2 \times a_3 / v_0) = (2\pi/a) k$$

第一布里渊区的体积为 $b_1 \times (b_2 \times b_3) = (2\pi/a)^3$

(3) 最近布里渊区边界为上图布里渊区立方体的六个面的面心, 记为: A

自由电子的能量为 $E_1 = (h^2/2m) \times k^2 = \pi^2 h^2 / 2ma^2$

最远布里渊区边界为上图布里渊区立方体的六个顶角, 记为: B, $2\pi/a (1/2, 1/2, 1/2)$

波矢为 $K_A = \sqrt{3} \pi / a$

自由电子的能量为 $E_2 = (h^2/2m) \times k^2 = 3\pi^2 h^2 / 2ma^2$

因此, 布里渊区边界处可能出现的最大能量自由电子和最小能量自由电子的能量

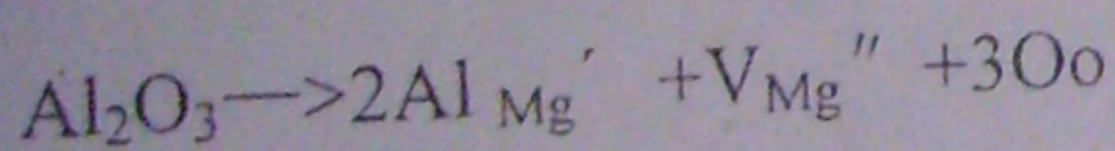
差值为 $E_2 - E_1 = \pi^2 h^2 / ma^2$

7. (1) 肖特基缺陷的反应方程: $0 \rightleftharpoons [V_{Mg}^{''}] + [V_O^{''}]$

平衡常数: $K_s = [V_{Mg}^{''}] [V_O^{''}] \quad [V_{Mg}^{''}] = [V_O^{''}]$

镁空位浓度为 $[V_{Mg}^{''}] = K_s^{1/2} = \exp(-\Delta G / 2RT) = 8.5 \times 10^{-9}$

(2) MgO 掺杂 Al_2O_3 缺陷反应方程为



此时的缺陷为 $V_{Mg}^{''}$ 由上式 $[V_{Mg}^{''}]_{杂质} = [Al_2O_3] = 10^{-6}$

(3) 由 (1) 计算结果可知: $[V_{Mg}^{''}]_{热} = 8.5 \times 10^{-9} < [V_{Mg}^{''}]_{杂质}$

所以 $1600^\circ C$ 杂质缺陷占优势

如果要保证杂质缺陷的影响小于本征缺陷的影响, 则掺杂 Al_2O_3 的摩尔浓度最多

可以是 8.5×10^{-9}