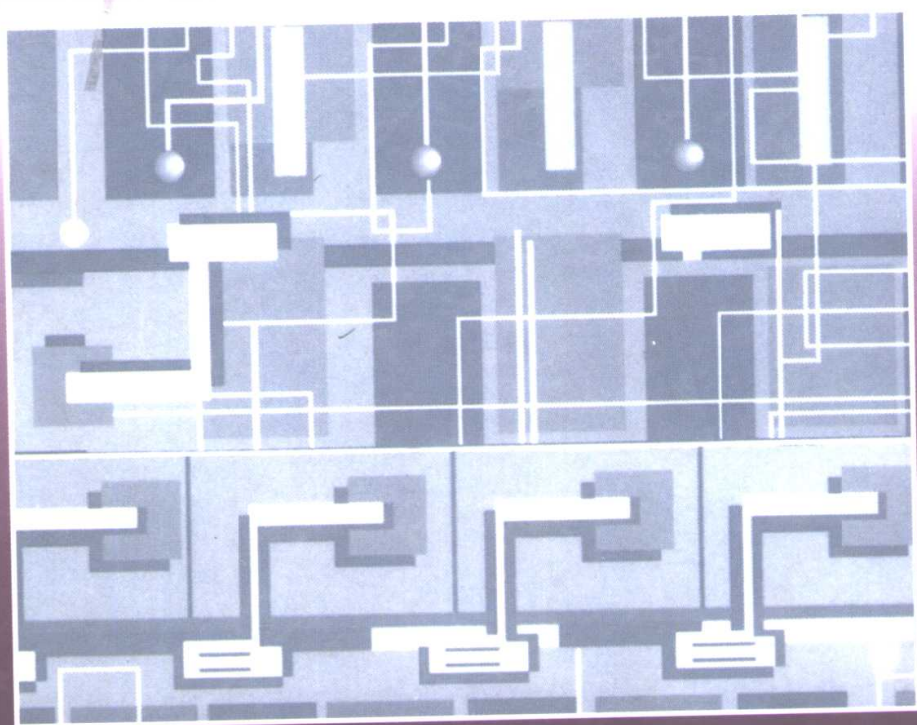


王中林 康振川 著

功能与智能材料 结构演化与结构分析



科学出版社

功能与智能材料

结构演化与结构分析

王中林 著
康振川
孙家枢 等 译

科学出版社

2002

内 容 简 介

本书从键合、分子轨道、配位出发,将原子尺度晶体结构基础与化学相结合,论述了氧化物功能材料中的一系列晶体结构系统,把结构演化与稀土和过渡金属元素的混合价相联系,总结和探讨了功能和智能材料的性能与结构的本质联系和演化规律,从而为开发新型功能材料提供了基础。又从理论与实际方法上论述了分析、研究、表征这些功能材料原子分辨结构、化学和价结构分析的现代电子衍射和电子显微学方法。

本书可作为材料科学、物理学、材料现代测试分析技术等专业研究生、高年级学生和大学教师的教科书、教学参考书,也是从事相关工作的科研人员和工程技术人员的重要参考书。

本书英文版已被美国、法国的多所高等院校选用作为研究生教材。

图字:01-2001-1629 号

图书在版编目(CIP)数据

功能与智能材料 结构演化与结构分析/王中林,
康振川著;孙家枢等译. —北京:科学出版社,2002

ISBN 7-03-009921-4

I. 功… II. ①王…②康…③孙… III. ①功能材料②智能材料
IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 089678 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2002 年 6 月第 一 版 开本:720×1000 B5
2002 年 6 月第一次印刷 印张:32 1/4
印数:1—2500 字数:609 000

定价:65.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(杨中))

中文版序

我们所著的《功能与智能材料——结构演化与结构分析》的英文版是由美国著名的出版公司 Plenum 于 1998 年出版发行的。该书是我们从 1995 到 1997 年在 Georgia 理工学院经过紧密合作、艰苦而紧张的写作后完成的。该书发表后在学术界引起了巨大的反响。世界最著名的科学杂志“Science”和美国物理学最高杂志“Physics Today”分别发表评论,称该书是“有关智能材料惟一的、最尖端和最前沿的书籍,它是科学家和工程师在设计智能器件和结构方面的必读作品”。美国 Lehigh 大学 Williams 教授评论说,“该书首次把化学和原子级结构融合在一起,它是近代材料演化前沿的顶尖教材”。法国 Marseille 大学 Boulesteix 教授称“该书填补了该领域的一个空白,它是氧化物功能材料的基本参考书”。德国的 Ruehle 教授评论说“这是极具价值的一本教科书”。

功能和智能材料的研究、开发和应用是 21 世纪材料科学和工程的重大方向之一。我们写作该书的目的是总结和探讨功能和智能材料在结构上的本质联系和演化过程的规律。该书也详细地阐述了微观结构的分析。它不但可以作为功能和智能材料结构方面的教学和参考书,也是电子衍射和电子显微学方面的教科书。目前这本书已被美国数所大学的化学和材料系作为研究生教材。

饮水思源,我们感谢过去许多老师们的辛勤培养、母校的热情关怀和祖国的厚爱,把这本书呈现给祖国的学生和学者们一直是我们的心愿,但我们身居国外,心有余而力不足。有幸的是我们有机会认识了天津理工学院的孙家枢教授。在他的带领下,经过张健、赵燕平、崔宏祥、陈民芳和刘长瑛老师们的共同合作,该书的中文翻译版最终和读者见面了。我们十分感谢他们的辛勤劳动。我们非常感谢郭可信院士、王业宁院士和徐叙瑗院士在百忙中对本书出版的关怀和提出的宝贵意见。如果本书能为祖国的教学和科技强国做出一份贡献,乃是我们最高兴且荣幸的一件事。

功能和智能材料的发展是十分迅猛的。书中的观点和内容也在随着时间的推进而演化。我们欢迎国内的前辈和青年学者多提批评意见，以便共同学习。

王中林(Z. L. Wang)

佐治亚理工学院(Georgia Institute of Technology)

e-mail:zhongwang @ mse.gatech.edu

康振川(Z. C. Kang)

亚利桑那州立大学(Arizona State University)

序 1

功能材料具有对环境变化(诸如温度、压力、电场、磁场、光的波长、介质、气氛、pH 值等)敏感的物理化学特性,是一系列高新技术发展不可或缺的基础。智能材料是一类有特定组成、结构及特定的功能模式的材料,是构成具有传感、处理、执行、反馈、自诊断和自恢复功能的智能系统的重要组成部分。这是一类新的正在发展中的材料,是当代材料科学与信息科学相结合的产物,对 21 世纪科学与技术的发展起着先导作用。

为了开发新型功能与智能材料,清楚地了解材料的物理化学性能与其原子尺度结构的关系是非常必要的。旅美杰出青年学者王中林教授与合作者康振川博士的著作《功能与智能材料——结构演化与结构分析》一书,揭示了一系列氧化物及氧化物复合材料的结构与性能之间的内在关系,从基础结构出发给出设计制造与控制该类材料的原理,并从混合价和化学计量的观点了解结构演化和不同材料系统的转变,进而使读者能由此出发探索合成新型功能材料的方法和途径。该书不仅叙述了晶体结构在功能材料性能检测方面的作用,还介绍了对于材料科学工作者从事研究工作至关重要的先进结构分析技术。

天津理工学院材料科学与工程系的孙家枢、张健、陈民芳等同志及时将该书翻译成中文,译文流畅严谨。本书的出版,无疑对我国功能与智能材料的研究与开发有着重要而深远的意义。

郭可恒

2000.01.24

序 2

21 世纪科学与技术的发展在很大程度上取决于新材料的开发与应用。功能与智能材料是当代一系列高新技术发展的基础,洞悉其组成、掺杂、键合、能带、结晶结构与演化及其对物理、化学性能的影响,对把握、运用以至开发新型功能与智能材料有着重要的意义。

我国旅美杰出青年学者王中林博士与合作者康振川博士所著的“Functional and Smart Materials——Structural Evolution and Structure Analysis”(《功能与智能材料——结构演化与结构分析》)一书从介绍晶体结构、键合、分子轨道和配位场、混合价入手,讨论了氧化物、钙钛矿等一系列氧化物复合物中正负离子的排列、控制正负离子替代、产生负离子缺位以及混合价导致的结构演化和与其性能的内在联系,介绍了基于基础结构合成以设计具有所期望功能的新材料体系的方法,包括溶胶-凝胶、支柱与移植、夹层与去夹层等软化学(Soft Chemistry)方法以及纳米材料的制备及自组装纳米超晶格等,进而又深入地从理论与实验方法上介绍了分析、研究、表征这些功能材料晶体结构、电荷分布与键合、混合价化学与键合的现代物理分析方法,是一本论述功能材料分子的基本结构、结构表征、结构与性能间的关系、结构设计的基本原理和结构分析方法的较全面的著作。

天津理工学院材料科学与工程系的教师及时将该书译成中文出版,无疑为我国学者从事功能与智能材料的研究开发以至相关学科领域,包括材料分析方法的研究提供了非常有参考价值的专著,同时本书也可作为相关学科研究生和高年级本科生的教材。

康振川
2001/12/20

序 3

一系列高新技术都是以材料科学进步为基础的,现代电子信息技术的发展更是以功能材料的研制与应用为前提。洞悉材料的组成、掺杂、价态、键合、结晶结构、尺度效应及其性能机理,是研制开发新型功能与智能材料的基础。

我国杰出海外青年科学家王中林教授与康振川博士合著的“**Functional and Smart Materials——Structural Evolution and Structure Analysis**”(《功能与智能材料——结构演化与结构分析》)一书(英文版)由国际著名出版社 Plenum Press 于 1998 年出版。

本书汇集了材料科学领域(包括作者工作在内)的一系列最新研究成果,深入地讨论了对现代电子信息科学技术发展有重要意义的一系列氧化物,及以其构成的功能与智能材料的组成、结晶结构与性能间的内在联系,从价态、键合、混合价和化学计量观点揭示不同材料系统的结构演变,对从基础结构单元出发,设计制造与控制功能材料的原理做了深入的理论分析和精辟的阐述。该书还在作者深厚研究工作功底基础上阐述了使用 HRTEM 图像分析、电子衍射、衍衬缺陷分析、EELS 等现代分析手段,分析原子分辨率晶格图像,测绘晶体材料中电荷的再分布键合、价带结构、离子缺位、晶界、点缺陷、畴等精细结构的表征,并给出测试分析原理与方法,进而揭示精细结构与材料性能的关系,使读者能由此出发探索合成新型功能材料的方法与途径。

该书的出版立即引起学者的广泛重视,美国著名刊物“Science”在“科学指南”栏目下介绍该书。“Physics Today”(Nov. 1998, p. 70 ~ 71)载文指出,该书是有关智能材料惟一的“Cutting-edge”教课书,并推荐作为科学家和工程师在开发智能装置与结构时的重要参考书。

天津理工学院材料科学与工程系的教师深刻认识到该书的意义,及时将该书译成中文,交付出版,为我国从事材料科学研究的科技人员、教

师与研究生,提供一本很好的参考书,且可作为研究生教材使用。我希望本书能及早出版面世,以飨读者。

王世平

2000.05.30

作者简介



王中林,男,1982年毕业于西北电讯工程学院,并于同一年考取中美联合招收的物理研究生(CUSPEA)。1987年获亚利桑那州立大学物理学博士。从1987到1994年,他曾在纽约州立大学石溪分校、英国剑桥大学卡文迪许实验室、美国橡树岭国家实验室和美国国家标准和技术定量局从事研究工作。王中林博士1995年被佐治亚理工学院(Georgia Institute of Technology)聘为副教授和电子显微镜中心主任,并于1999年晋升为该

校终身制教授。他目前是佐治亚理工学院纳米科学和技术中心主任。他已在国际一流刊物上发表了240余篇论文、19篇综述论文、120篇会议论文,出专著三部,编辑书籍五部。他已被邀请做过120余次学术演讲和大会特邀报告以及论文答辩的国际评委。王教授曾荣获美国S. T. Li基金会2001年科学和技术奖金、美国显微镜学会1999年巴顿奖章、佐治亚理工学院2000年杰出研究学者奖和1998年美国自然科学基金会CAREER奖。他是中国首批国家自然科学基金会海外优秀青年科学家基金获得者、中国科学院首批海外专家顾问团成员、长江讲座教授、北京大学客座教授、西安电子科技大学兼职教授、中国科学院物理所客座教授、北京科技大学兼职教授和天津理工学院客座教授。王教授的第一本专著“Elastic and Inelastic Scattering in Electron Diffraction and Imaging”(Plenum Press, New York, 1995)被“American Scientists”评论为“具有卓越成就和非常价值的经典之作”。他于1996年由剑桥大学出版社出版的“Reflection Electron Microscopy and Spectroscopy for Surface Analysis”被英国“Analysis”杂志和美国材料学会会刊评论为“反射电子显微学惟一的和必读的教材”。他1998年和康振川博士合著的“Functional and Smart Materials”被“Science”和“Physics Today”评论为“有关智能材料惟一的和最前沿的书籍”。最近,他和两位同事编写了五本有关纳米材料的专著,并交付清华大学出版社和美国Kluwer出版社联合出版发行。他目前的研究主要集中在纳米材料、纳米碳管、智能材料以及电子显微学的基础理论和新实验方法上。

个人网页:<http://sgi-147.nise.gatech.edu/-wang/>



康振川, 1938 年生, 毕业于原北京钢铁学院(现为北京科技大学)物理化学系。毕业后在北京冶金研究所(现为首钢冶金研究院)从事过冶炼、锻造拔丝、酰洗, 区熔硅单晶制备、电子显微镜组装、电子显微术研究, 主编过《国外金属材料》。1980 年师从 J. M. Cowley 教授进修现代电子显微学, 1982 年进入 L. Eyring 教授研究组从事稀土氧化物固体化学研究。1989 年在法国马赛第三大学获国家科学博士学位。1989 年继续在美国亚利桑

那州立大学 L. Eyring 教授领导下从事稀土氧化物固态化学研究, 1995 年在佐治亚理工学院王中林(Z. L. Wang)教授研究组从事研究, 1996 年返回亚利桑那州立大学化学系任研究教授, 直到 2000 年底退休。现为 Emilo International Corp. 研究开发部高级顾问。

康教授对稀土氧化物及含稀土元素的氧化物有较深入的研究, 特别是对铈(Ce)、钋(Po)、铽(Tb)变价态氧化物的结构、相转变、物理化学性能、化学合成及其应用有独特的贡献, 在这些领域的国际性学术刊物及学术会议上发表了 100 多篇学术论文, 拥有一个国际性专利, 在多本氧化物及纳米材料技术书籍中写有专门章节。

序

20 世纪末,人们越来越认识到氧化物在科学技术上的重要性。大多数信息将通过光纤传输,因为光比通常的电磁波能携带更多的信息。这意味着需要新的微激光器(Micro-lasers)和新的微放大器(Micro-amplifiers),进而要用复氧化物(Polyoxides)如铈酸锂晶体。这类晶体的实验研究发展很快,很多新的发现已达到大规模工业化生产阶段。随着 1986 年高温超导的发现,氧化物的合成生长与表征成为材料科学的前沿研究领域。再有,很重要的是,在近 30 多年间,在技术陶瓷领域取得重大进展,例如稳定氧化锆性能得到很大的提高。在展现某些特殊物理性能与功能的氧化物的研究与开发方面取得了日新月异的进展。目前研究关注的重要领域是将至少两类不同的特性耦合(即得到智能结构)。这方面的进展因对它们的构成和显微结构的基本了解而成为可能。

在王中林和康振川的书中,读者可以看到有关大多数复氧化物的基本物理性能与其相关的结构(和显微结构)及其演化行为的提炼与浓缩。王中林和康振川的探讨是很有意义的,也是很新的:他们通过结构与物理性能对氧化物分类。在书的前四章,强调不同结构系统中的联系,综合论述岩盐、金红石、萤石、钙钛矿和许多其他相关(或混合)类型结构。第 5 章论述重要的工艺过程——“软化学”(Soft Chemistry)或“Chimie Douce”(法语:软化学)。第二部分,第 6 章到第 8 章,着重论述有关研究这些化合物和它们的物理性能的最佳技术与方法。

本书是目前惟一的论述各种晶体结构系统及其演化行为的内在联系的专著。它论述了功能材料分子与结构设计的基本原理直至基本结构模型;从混合价和化学计量观点去理解结构转变和不同材料系统的演化,并以此为基础来描述功能材料。

已经指明,过渡金属和稀土金属的混合价是具有特殊功能特性氧化物的基础。尽管有许多著作介绍过渡金属、稀土金属和它们的氧化物的性能、制备、电子结构与晶体结构,然而,本书填补了在这一领域存在的

某些空白,这不仅是因为本书着重论述了晶体结构演化在功能材料中所起的作用,还在于本书给出了用现代测试分析技术,诸如光谱学和透射电子显微术来确定组织结构的解决方法。由于这些精深的探讨,我确认这本书是有关作为功能与智能材料基础的氧化物领域的基本文献。

C. Boulesteix

Pr. Univ. Aix-Marseille 3, France

前 言

功能材料是一类正在发展中的材料体系,因其可被合成为具有特定功能特性的材料而受到科学家广泛的重视。功能材料包括智能材料,但并不仅限于此,它们覆盖了在现代与未来科技中相当大的有重要应用的材料领域。作为特色,本书并不罗列各种功能材料,而是着重于在氧化物功能材料中经常观察到的各种不同结构体系,及其间的内在联系和演化行为;从构建所有相关结构的构建块基本模型出发,论述每种结构体系;把结构演变与稀土元素和过渡金属元素的混合价相联系;且指出这是开发具有独特功能的功能材料的基本原理。本书旨在探索基本结构模块,而这可引导合成新的功能材料的某些新途径。本书在应用透射电子显微镜和相关技术进行结构分析以整合论述结构演化的方式上也是独特的。

我们为研究和开发功能材料的高年级研究生写了此书。本书在材料科学家、固体化学家、电子显微镜学家、矿物学家、固体物理学者中也有很多读者。本书还满足了在氧化物功能材料和电子显微镜领域作为高级研究与教学用的教科书的需求。

本书的写作是基于我们在这个领域的研究工作。第2~4章主要由康振川写;引言、第6~8章以及所有的附录由王中林完成;第1章和第5章是康振川和王中林合写的。王中林负责全书的组织、编辑。在出版过程中,王中林还负责联络工作。

我们对本书所论及的研究工作的合作者们表示感谢。对这一领域的先驱 L. Eyring 教授的建议和支持表示感谢。还要对 C. Boulesteix 教授、D. M. Kroeger 博士、Jiming Zhang 博士和 R. L. Whetten 教授在过去几年的合作研究表示感谢。我们还要感谢为我们提供数据以及书中相应的图题说明的作者们。

最后,我们衷心地感谢我们的妻子、孩子和双亲,感谢他们的一贯支持和理解,他们的支持和帮助是完成本书不可或缺的。

王中林

康振川

于美国佐治亚理工学院材料科学与工程学院

目 录

中文版序

序 1

序 2

序 3

作者简介

序

前言

符号与定义

引言 1

第 1 篇 结构与结构演化

1 结构、键合和性能.....	9
1.1 晶体结构	9
1.2 结构和化学成分	12
1.2.1 化学计量相	12
1.2.2 非化学计量相	12
1.3 配位数和配位多面体.....	13
1.4 同型性和多型性.....	16
1.5 结构和化学键.....	17
1.5.1 键合和离子半径	17
1.5.2 离子化合物的点阵能	21
1.5.3 结构的几何考虑	22
1.5.4 Pauling 和 Baur 规则	25
1.5.5 共价键	28
1.6 配位场理论.....	30
1.6.1 八面体配位	31
1.6.2 四面体配位	32
1.6.3 正方配位.....	34
1.7 配位场稳定化能.....	34
1.8 过渡金属的配位多面体.....	37

1.9	分子轨道理论	39
1.9.1	分子轨道	39
1.9.2	杂化	40
1.10	能带理论	42
1.10.1	Peierls 畸变	43
1.10.2	二维和三维键	45
1.11	混合价化合物和功能材料	47
1.11.1	类型 I 化合物: $\alpha_v = 0$	47
1.11.2	类型 II 化合物: $\alpha_v > 0$, 但是很小	48
1.11.3	类型 III 化合物: $\alpha_v = \alpha_{\max}$	48
1.12	结构转变和稳定性	49
1.12.1	相图	49
1.12.2	热力学稳定性	52
1.13	材料的性能	52
1.13.1	力学性能	54
1.13.2	磁学性能	54
1.13.3	压电性能	56
1.13.4	铁电性能	57
1.13.5	光学性能	57
1.13.6	电学性能	58
1.14	结构和性能	59
1.15	功能材料	60
1.15.1	功能材料的特征	60
1.15.2	结构演变和功能特性	63
1.16	小结	64
2	氯化钠及金红石相关结构系统	65
2.1	岩盐结构	65
2.2	具有氯化钠结构的非化学计量化合物	67
2.3	金红石结构及其衍生结构	69
2.4	金红石结构的特性	70
2.4.1	共顶点	71
2.4.2	共边	73
2.4.3	共面	73
2.5	金红石相关结构的演变	76
2.6	非化学计量化合物和晶体学剪切面	83
2.7	小结	86

3 钙钛矿及相关结构系统	87
3.1 ABO ₃ 型钙钛矿结构的特性	87
3.1.1 共顶点氧八面体	87
3.1.2 以一个正离子作为原点的单胞	90
3.1.3 氧立方的密排	90
3.1.4 负离子密排和四面体、八面体的形成	94
3.2 负离子缺位钙钛矿结构的可能形式	99
3.2.1 14 种基本结构单元	99
3.2.2 构建钙钛矿相关结构系	102
3.3 容差因子	103
3.4 具有与钙钛矿相似结构的功能材料	103
3.4.1 铁电现象和铁电化合物	104
3.4.2 铁磁性和铁磁化合物	108
3.4.3 绝缘体到导体的转变	113
3.4.4 导电的钙钛矿	115
3.4.5 磁致伸缩、电致伸缩和压电致动器材料	118
3.4.6 光变换化合物	121
3.5 掺杂和氧空位	122
3.6 巨磁阻(GMR)和超巨(庞)磁阻(CMR)	123
3.7 钙钛矿的氧迁移和离子导电性	128
3.8 贫化负离子诱导钙钛矿向钙铁石结构演变	129
3.9 由正离子替换导致的有序结构演变	133
3.10 氯化钠、金红石和钙钛矿结构	134
3.10.1 联系和比较	134
3.10.2 通过改形构成新材料	137
3.11 小结	140
4 萤石型和相关结构系统	141
4.1 基本萤石结构	141
4.2 具有阴离子缺位的萤石结构	143
4.2.1 在萤石结构中的氧迁移	144
4.2.2 缺氧萤石结构模块单元	145
4.2.3 焦绿石和 C 型稀土倍半氧化物的结构	148
4.3 萤石和萤石相关结构的特性	151
4.3.1 热力学性能	152
4.3.2 稀土氧化物的表面特性	157
4.3.3 稀土高氧化物的歧化反应	161