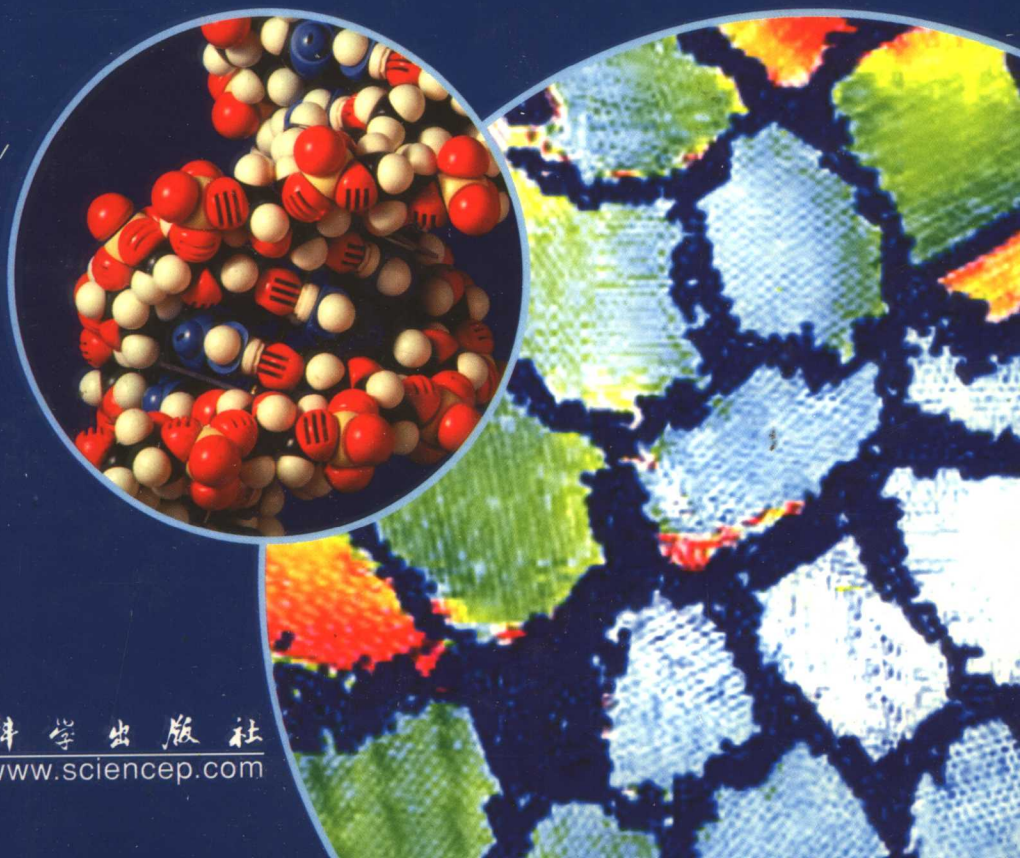


材料科学 与微观结构

Materials Science
and Microscopic Structure

温树林 马希骋 刘茜 许钊钊 编著



科学出版社
www.sciencep.com

材料科学与微观结构

Materials Science and Microscopic Structure

温树林 马希骋 刘 茜 许钊钊 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书重点论述了材料微观结构分析方法、手段和具体材料精细结构特点,以及它们与材料性能和制备工艺的关系。本书对材料科学中所涉及的金属、合金、陶瓷、高分子和复合材料等的微观结构在本世纪(2000~2006年)的最新进展,予以最直观、最形象和最准确的描述。这些描述除了文字叙述外,还配有近150幅各类图谱。所描述的材料不但包括传统上大批量实用材料的新发展,还特别包括诸如陨石、化石及航天等特殊领域的关键材料,以及计算机、机器人、通信、交通、新能源、半导体、超导体、生物材料、纳米材料等高科技材料。

本书适合材料领域的研究生、教师和科技人员参考,同时也可作为通信、交通、机械制造、仪器仪表、电子、化工、生物医学、采矿岩石、航空航天等领域研究人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

材料科学与微观结构=Materials Science and Microscopic Structure/温树林等编著. —北京:科学出版社,2007

ISBN 978-7-03-019305-6

I. 材… II. 温… III. 材料科学-研究 IV. TB3

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第100285号

责任编辑:吴凡洁 田士勇 于宏丽/责任校对:钟 洋

责任印制:刘士平/封面设计:耕者设计工作室

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>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007年7月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2007年7月第一次印刷 印张:26 1/4

印数:1—2 000 字数:506 000

定价:128.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)

序 一

材料的制备、结构和性能是材料科学的核心问题。该书所涉及的内容不仅包括目前正在使用的材料的制备、结构及其性能的改进，还包括今后可能大量使用的材料的制备、结构和性能的研究。该书内容丰富，以最新材料的制备为基础，以各类材料结构为主线，以讨论材料结构与性能制备工艺为结合点，将材料科学各个领域联系在一起，探讨共性，分析个性，为研制新材料提供思路。

该书的特点是，作者以材料结构和表征方面专家的眼光，审视材料科学的现状和发展，不仅把目光停留在冶金、陶瓷、高分子复合材料等传统领域，还将其延伸到矿物、岩石、生物甚至空间领域，展现材料科学的魅力，颇有特色。

该书的内容新颖，其中约 5% 内容为温树林本人研究成果。该书引证精辟，精挑细选，所引证文献一半以上选自权威杂志 *Science* 和 *Nature*，并且能认真核对，一丝不苟，力求做到所传授知识的准确性。

该书作者温树林具有长达 40 余年的材料科学研究和教学经验，曾先后出版了 3 部材料科学专著，发表了 290 余篇论文，有较高的学术造诣。而且该书在内容、写作方式和知识表达上也都有创新，是材料科学领域一本颇具特色的著作。



中国科学院院士 山东大学教授

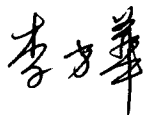
2007 年 6 月 20 日

序 二

20 世纪后期 C_{60} 及碳富勒烯家族的发现把材料科学的发展推上一个新高潮。在各类新型纳米材料不断涌现,极大地丰富了近代材料科学的情况下,该书及时地以橱窗形式全面展现了当今材料科学的现状和发展方向,清晰地描述了每个分支领域的基础理论和典型材料,以及近几年出现的新材料、新工艺和新方法。内容丰富新颖、叙述精辟、很有特色,是国内外同类著作中的一本好书。

该书为读者提供了各种现代材料的制备方法,对于重要和关键的材料,描述尤为细致,有些甚至达到操作指南的程度,堪称一本实用的书。读者还可以对比书中引用的文献,从而筛选并改进自己的制备工艺。书中用大量篇幅配以精致的插图描述材料的微观结构,所提供的各种图谱及其解析从不同角度反映材料的结构,方便读者直观、准确地理解材料的微观结构,为一般书籍所不及。该书更为突出的特点是,把阐述材料微观结构与制备工艺过程的关系,以及结构与性能的关系作为重点,贯串于各章节。

作者温树林教授从事材料科学研究 40 余年,涉及多类材料,积累了丰富的经验,造诣甚深,特别对材料微观结构的表征做出了突出贡献,获国家级、中国科学院、中国卫生部和上海市科技成果奖励近 10 项。他的经验和见解均融入书中,正如该书开卷所言:“材料科学最核心的问题是研究材料的制备、结构以及它们与性能之间的关系。”毋庸置疑,了解三者之间的规律是踏上改进材料制备工艺、提高材料性能、探索新材料的科学大道之起点。此观点是全书的精髓。细心的读者不仅可从书中获取各种材料制备工艺、性能和结构的具体知识,并了解三者之间的具体规律,还将从中学习到研制和开发新材料的要领。



中国科学院院士 中国科学院物理研究所研究员

2007 年 3 月 19 日

前 言

本书经过长达3年日夜兼程的“赶工”，终于要面世了。之所以要“赶工”，是因为现代材料科学的发展速度实在太快了。

本书对在21世纪前6年（2001~2006年）里，在金属学、冶金学、陶瓷学、矿物学、岩石学、化学工程学、高分子科学、考古学、生物医学、天体宇宙学、复合材料等领域里与微观结构有关的21个学科139个热点领域中的最新成就和进展，进行了窗口式的展示。全书不但集中了三百多位世界上相关领域著名科学家的最新研究报告，也集中了我近四十多年来在二十来个领域所取得的成果，对其进行叙述和对比。

本书重点归纳和比较材料的制备方法，寻找和发现材料结构和性能之间关系的规律。本书以微观结构为中心，配有近150幅各类典型微观结构和性能表征图谱。通过具体实例，分析了透射电子显微学、扫描电子显微学、原子力显微学、扫描隧道显微学、电子衍射谱、电子探针、能量色散谱（EDS）、电子能量损失谱（EELS）、X射线散射谱（IXS）、X射线衍射谱（XRD）、X射线磁性双色显微术（XMLD）、核磁共振谱、拉曼谱和微波近场显微术等结构表征结果及其与性能之间关系。

本书不但涉及大量典型的应用材料，还特别涉及诸如考古、化石、天体和陨石等特殊领域的研究成果，以及计算机、通信、交通、新能源等领域高科技材料。特别在半导体、超导体、生物材料和纳米材料方面，有更新的论述。

由于本书几乎对当前材料科学及相关学科每个领域的热点和发展方向都做了窗口式的展示，所以原本拟命名为“二十一世纪材料科学前沿”。但考虑到，本书主要以微观结构为中心，不但在此基础上阐明材料结构与性能的关系，而且探讨了结构与材料工艺的关系，显示了微观结构对材料制备和材料性能设计的指导作用。另一方面，本书用大量的篇幅指出，将材料微观结构的研究方法运用于生命科学、医学、矿物学、岩石学、化石、考古和陨石等领域所获得的成果，一点不比材料科学逊色。因此，将本书命名为“材料科学与微观结构”。

我已年近七旬，早年毕业于北京大学，研究生毕业多年后，去英国剑桥大学做访问学者，后继续博士后研究。之后，又在美国、欧洲和日本进行多项合作研究，与材料科学打交道的时间已有四十多年。其间，我主持了金属、陶瓷以及高分子等领域近二十多项研究项目，我的研究小组获得近十个国家级成果奖项。

今天，在告别材料科学研究工作之前，我对材料科学的蓬勃发展的前景表示出从未有过的乐观。2006年，我获得钱临照电子显微学奖，这给了我新的推动

力,更使我加快了本书写作的进度。

人类有上百万年的历史,但只是近一二百年来,社会和经济发展的速度与征服自然的节奏才突然加快,这十分类似于地质学上的井喷。这种现象归功于现代科学和技术的发展,尤其是材料科学的发展。

当前,人类使用的最重要元素仍然是铁和硅。但我有把握地说,在21世纪,碳将成为最重要的元素,而材料科学也将进入分子设计、分子工程、分子器件等高级发展阶段。因此,对于年轻材料科学家而言,从微观结构最新知识出发,研究材料制备工艺,合成和制备最先进材料,可能是一条迅速成长的捷径。

本书重点放在材料微观结构及它们与材料性能和制备工艺的关系上。为使本书更为实用,本书为研究人员提供了材料研究的思路和方法,不但适合材料科学这一领域的学者、研究人员和学生,也适合通信、工业、交通、机械制造、仪器仪表、电子、化工、生物医学、航空航天等其他领域的研究人员。

本书2000年即开始规划,两年内拟出写作大纲,定出所有章节和参考文献。然后按此纲要分头起草。四位主要作者中,除我外,三位均是中青年材料科学家。他(她)们都有扎实的微观结构基础。

刘茜,1991年获博士学位,1998年晋升为中国科学院上海硅酸盐研究所研究员,现任陶瓷和微结构国家重点实验室副主任。她负责起草了第20章和第21章。

许钊钊,1997年获工学博士学位,1998~1999年在著名的法国格勒诺布尔(Grenoble)原子能研究机构从事博士后研究,1999~2004年,在日本物质材料研究所从事博士后研究并任特别研究员,现任中国科学院上海硅酸盐研究所研究员、课题组长、分析测试中心副主任,获得中国科学院“百人计划”项目。他起草了第8章、第9章和第16章。

马希骋,2003年获博士学位,现任山东大学化学与化工学院副教授。他负责起草了第2章、第6章、第12章、第13章和第19章。

我则起草了第1章、第3章、第7章、第10章、第11章、第17章和第18章。

一些更年轻的学者陆续加入本书的创作队伍:清华大学博士生张成国起草了第4章、第5章、第14章和第15章;中国科学院硅酸盐所研究生陈伟、修同平参与了第20章、第21章的写作过程;山东大学研究生魏明真参加了本书最后的修订工作。

至今,我已发表科学论文近三百篇,并著有《现代功能材料导论》(1983)、《高空间分辨分析电子显微学》(与朱静、叶恒强、王仁卉、康振川合著,1987)、《材料结构科学》(上、下册,1989)。本书的出版,已是我著作的封笔之作,但对于三位年轻的合作者,则为处女作。正是,“长江后浪推前浪,朝阳又出照新人”。

本书成功出版得益于FEI香港有限公司的大力支持,得益于李方华教授和

蒋民华教授的鼓励和关心，也得益于阎兆旺先生、田士勇先生等的辛勤努力。这里我代表作者们一并表示感谢。

温树林

山东大学教授

2007年5月20日

目 录

序一

序二

前言

第一篇 材料的制备、结构和性能

第 1 章 材料的制备、结构与性能的关系	3
1.1 纳米管电子性能	4
1.2 纳米管能带	8
1.3 碳纳米管的结构与强度.....	11
1.4 纳米磁通钉扎与超导.....	13
1.5 铝纳米晶形变力学.....	16
1.6 镍纳米晶的塑性.....	18
1.7 纳米晶表面和界面力学.....	21
1.8 冲击对结构的影响.....	23
1.9 辐射对结构的作用.....	26
参考文献	28
第 2 章 材料制备的基本方法	30
2.1 溶胶凝胶法.....	31
2.2 水热法.....	33
2.3 气相沉积法.....	35
2.4 胶晶模板法.....	37
2.5 液-固-液过程法.....	40
2.6 光诱导合成方法.....	42
2.7 有序介孔硅模板法.....	44
参考文献	46
第 3 章 材料微观结构	48
3.1 高分辨电子显微学原理.....	49
3.2 超高分辨电子显微镜.....	55
3.3 纳米晶高分辨电子显微学.....	58
3.4 氧原子像.....	64

3.5 碳纳米管原子像·····	66
参考文献·····	69

第二篇 金属与合金

第4章 铁、钴、镍及其合金 ·····	73
4.1 铁的表面改性·····	74
4.2 镍纳米晶的塑性行为·····	76
4.3 钴纳米晶及其自组装·····	79
4.4 铁钴镍铜隧道结·····	82
4.5 不锈钢腐蚀机理·····	85
参考文献·····	87
第5章 铜、铝、钛及其合金 ·····	89
5.1 作为催化剂的铜·····	90
5.2 超高强和高电导铜·····	93
5.3 氙铝合金·····	97
5.4 铜铝钛非晶合金·····	100
5.5 无位错钛合金·····	103
参考文献·····	107
第6章 金、银等贵金属及其合金 ·····	108
6.1 金纳米线·····	110
6.2 节肢纳米金·····	112
6.3 金薄膜·····	114
6.4 银纳米丝·····	115
6.5 银纳米晶和自组装·····	117
6.6 钯纳米球·····	119
6.7 钌(钼)催化剂·····	121
6.8 铂三维纳米结构·····	123
参考文献·····	125

第三篇 陶瓷、矿物、化石和陨石

第7章 功能单晶和陶瓷 ·····	129
7.1 铁磁单晶薄膜·····	130
7.2 铁电磁材料·····	132
7.3 磁性半导性氧化物·····	135
7.4 锆钪氧化物陶瓷·····	137

7.5 磷酸盐非线性晶体	139
参考文献	143
第8章 氧化物和硫(族)化合物	145
8.1 光导硅石	145
8.2 α - Al_2O_3 表面重构	147
8.3 氧化锆超塑性	148
8.4 CoO_2 层的超导电性	150
8.5 单晶氧化锌纳米环	151
8.6 TiO_2 (110) 表面氧空位	153
8.7 氧化铈	155
8.8 硫化锌	157
8.9 硫化镉	159
8.10 二硫化钼的富勒烯结构	161
参考文献	162
第9章 碳和碳化物	164
9.1 石墨多面体晶	164
9.2 超硬高压态石墨	166
9.3 合成金刚石	168
9.4 金刚石的新性能和应用	170
9.5 有序多孔碳光子晶体	171
9.6 碳的富勒烯结构	173
9.7 碳化物-碳管异质结构	175
9.8 超高品质碳化硅单晶	177
参考文献	179
第10章 介孔材料	180
10.1 硅石介孔材料	181
10.2 手征介孔材料	183
10.3 有机硅介孔材料	186
10.4 硅酸盐介孔材料	188
10.5 导电介孔材料	191
参考文献	194
第11章 矿物、化石及陨石	195
11.1 地幔中的铁矿	196
11.2 微生物化石	198
11.3 太古植物化石	200

11.4 太阳系初期的纳米金刚石·····	202
11.5 生物矿物·····	204
参考文献·····	208

第四篇 高分子和纳米材料

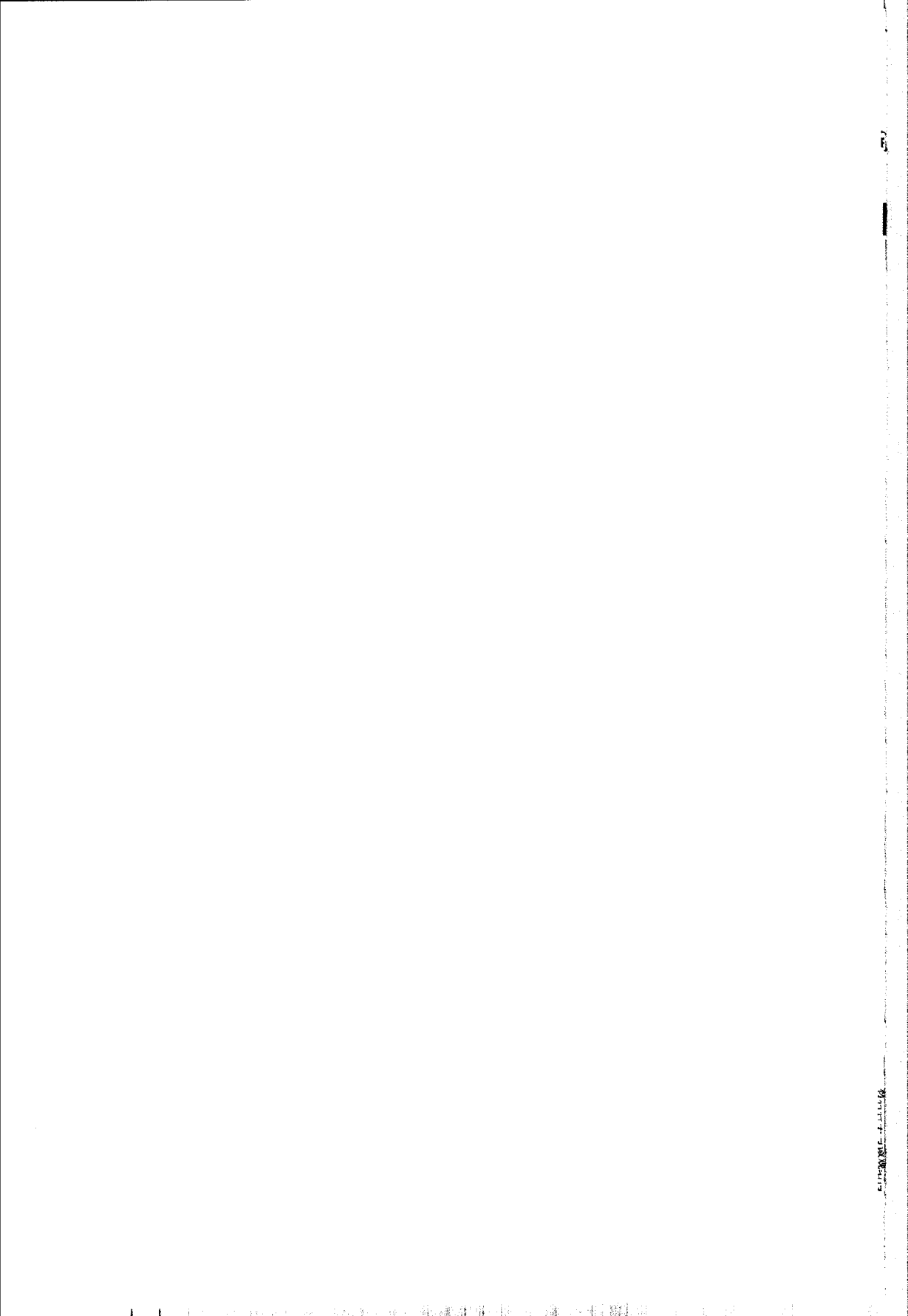
第 12 章 高分子功能材料 ·····	213
12.1 微胶囊材料·····	213
12.2 二维高分子多孔膜·····	215
12.3 选择性复合膜·····	217
12.4 光子晶体膜·····	220
12.5 核壳聚合物电解质·····	223
12.6 超分子双功能膜·····	226
参考文献·····	228
第 13 章 纳米材料 ·····	230
13.1 纳米颗粒·····	231
13.2 纳米球·····	232
13.3 立方纳米晶·····	233
13.4 纳米链·····	235
13.5 纳米丝·····	236
13.6 纳米棒·····	237
13.7 纳米带·····	239
13.8 纳米管·····	240
13.9 纳米碟·····	242
13.10 碳纳米锥·····	243
13.11 纳米介孔·····	245
13.12 纳米枝·····	246
13.13 超晶格纳米晶·····	247
13.14 复合纳米晶·····	248
参考文献·····	251
第 14 章 纳米复合材料 ·····	252
14.1 巨型石墨纳米管·····	253
14.2 二茂金属络合物·····	256
14.3 复合嵌段共聚物·····	259
14.4 金属-高分子复合体·····	262
14.5 陶瓷双嵌共聚物·····	264

参考文献	266
第五篇 化工、医药和生物材料	
第 15 章 催化剂	269
15.1 催化剂活性中心	270
15.2 催化剂掺杂	274
15.3 金属-有机配位体催化剂	278
15.4 分子识别催化剂	282
15.5 复合催化剂	286
参考文献	291
第 16 章 纳米管材	292
16.1 碳纳米管结构与缺陷	293
16.2 碳纳米管的分散和分离	295
16.3 碳纳米管的场致发射	296
16.4 碳纳米管电子器件	298
16.5 碳纳米管的生物医学应用	300
16.6 非碳类无机纳米管	302
参考文献	304
第 17 章 自组装材料	305
17.1 硅纳米晶自组装	306
17.2 钼氧化物自组装	308
17.3 有机半导体自组装	310
17.4 金属聚合物自组装	313
17.5 无机-有机分子自组装	316
参考文献	318
第 18 章 生物医学相关材料	320
18.1 缩氨酸生长羟基磷灰石	321
18.2 生物方法合成功能材料	324
18.3 蛋白质-硫化镉配合物	326
18.4 医学用磁乳化材料	328
18.5 生物相容磁性材料	330
参考文献	332

第六篇 高技术先进材料

第 19 章 半导体材料	335
19.1 硅纳米半导体	336
19.2 核-壳半导体纳米线	337
19.3 硅-锗-硅半导体纳米线	339
19.4 GaP-GaN 半导体	341
19.5 GaAs-GaP 半导体超晶格	343
19.6 GaN 半导体纳米管	345
19.7 硫化物-硅异质结	347
19.8 金属硫化物半导体	348
19.9 透明氧化物半导体	350
19.10 纳米量子点	352
19.11 半导体纳米加工	353
参考文献	355
第 20 章 超导材料	356
20.1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 系列	359
20.2 C_{60} 系列超导体	366
20.3 MgB_2 超导体	368
20.4 有机物超导体	370
参考文献	372
第 21 章 组合法和材料芯片	373
21.1 组合材料概念	374
21.2 优选铁电及介电材料	377
21.3 发现新型发光材料	380
21.4 发现新型磁阻材料	385
21.5 $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ 合金的连续表征	386
21.6 材料芯片微区表征的突破	388
参考文献	395
附录	398

第一篇 材料的制备、 结构和性能



第 1 章 材料的制备、结构与性能的关系

材料科学最核心的问题是研究材料的制备、结构以及它们与性能之间的关系，为制备和设计更新的材料开辟道路。材料科学发展的历史也反复证明了这一点。因此，它也是本书的主线和各分支领域叙述的结合点^[1,3,5,9,13]。

自工业革命以来，人类历史上每次重大的科学与技术进步都与一批新材料的出现有关。今天的社会面貌和特征的形成，快速交通和广播、电视、通信和网络等现代科技手段，都与一类材料（硅半导体）的广泛应用息息相关。

当世界上第一个半导体硅晶体管出现以后，许多笨重庞大的电子装置开始小型化，许多过去无法制造电子装置被轻易地制造出来。随着以硅为代表的半导体产业迅速发展，集成电路、大规模集成电路和芯片技术迅速地武装了现代电子工业，并产生了现代通信业、精密制造业和计算机产业。这些都与硅半导体制备工艺的不断进步，以及它在薄膜、界面、结、门、超晶格和量子阱等方面的广泛应用分不开。这使硅半导体产业成为最核心的高科技产业。它的进一步发展涉及对较高水平的制备工艺、结构与性能之间相互关系的深入研究。

使用硅晶体管 and 大规模集成电路制造电子装置是目前最为广泛应用的技术。提高性能密度，进一步小型化是不可避免的进程。然而小型化已面临极限，成本越来越高。因此人们需要探索新的半导体材料。其中，使用单分子技术直接制造电子装置最为诱人。对材料而言，目前碳材料最有希望。碳纳米管已经通过单分子技术制成二极管、晶体管和随机存储单元。单分子技术的基本要点是把半导体单壁碳纳米管分割成多重量子点，每个量子点之间距离为 1nm。本章将详细介绍如何使用金属钷富勒烯 (C_{62}) 进行这一分割。单分子技术已用于制造量子点阵列，因此可以制造纳米电子学装置。碳纳米管的发现与富勒烯碳球的发现一样，都是科学史上一段饶有兴趣的故事。对单根碳纳米管的测量表明，其外层断裂的抗张强度为 60GPa (千兆帕)，而弹性模量高达 950GPa。就其力学性能而言，碳纳米管显然还是最有潜力的高强度材料。

在材料科学方面利用强电子相互作用产生特别物理性能的实例中，最著名的是钇系和铋系高温超导体。这些超导体均含有 Cu_2O 面，它可以借助于掺杂电荷将绝缘体（反铁电体）转变为超导体。本章将介绍一种通过电子或空穴掺杂控制自旋的途径，从而为制造自旋装置开辟道路。同时，也将介绍通过向钇铜氧高温超导体的 123 超导相加入 211 非超导相纳米粒子，使其起到磁通钉扎作用，从而大幅度提高临界电流密度的事实。这是通过改变材料微观结构来提高材料性能