

新型负热膨胀氧化物材料的研究*

王 聪¹ 王天民¹ 沈 容^{1,2} 梁敬魁³

(1 北京航空航天大学理学院材料物化中心 北京 100083)

(2 昆明理工大学材料冶金工程学院 昆明 650093)

(3 中国科学院物理研究所 北京 100080)

摘 要 综述了近年来国际上兴起的氧化物 ZrW_2O_8 , $Y_2W_3O_{12}$ 等新型负热膨胀材料的研究及其进展. 对研究此类负热膨胀氧化物的重要性, 其优异的负热膨胀性能以及它的结构特点、机制及可能的应用作了论述. 建议我国加大此项课题的研究力度.

关键词 负热膨胀, ZrW_2O_8 氧化物, 各向同性, 刚性单元模型

A NEW TYPE OF NEGATIVE THERMAL EXPANSION OXIDES

WANG Cong¹ WANG Tian-Min¹ SHEN Rong^{1,2} LIANG Jing-Kui³

(1 Center of Material Physics and Chemistry, School of Science, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

(2 School of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(3 Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract In recent years the negative thermal expansion (NTE) of a new type of W (Mo)-based oxide, such as ZrW_2O_8 and $Y_2W_3O_{12}$, has attracted much attention in the material research field. The importance of the research, the excellent NTE properties, unusual structure character and possible applications are described. It is suggested that our country should give more support to research on these NTE ceramic oxides.

Key words negative thermal expansion (NTE), ZrW_2O_8 oxides, rigid-unit modes (RUMs)

1 引言

如果一个元件的精确外形及外形的细微变化对其功能至关重要, 而且这种材料所应用的环境又面临较大的温度变化, 那么其热膨胀性质对这种材料的性能稳定、寿命及应用范围将有着不同寻常的意义. 热应力造成的机械疲劳、蠕变、形貌及微结构上的不易察觉的变化, 甚至应力断裂等将严重导致材料性能的变化甚至失效. 由晶格热振动的非谐效应产生的“热胀冷缩”性质已作为自然属性为人们所普遍接受, 然而“热缩冷胀”的反常现象, 尽管相对比较生疏, 却也实实在在存在于某些温区的某些材料之中^[1-4], 如在一定温区的 $BaTiO_3$, $LaCrO_3$ ^[5], Cu_2O , Si , SiO_2 , $NbPO_4$ ^[6], GaP ^[7], AgI , $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP), $AlPO_4$, $Mg_2Al_2Si_5O_8$, 某些因瓦合金如^[8] Lu_2Fe_{17} , Y_2Fe_{17} , 冰, 含硅沸石^[9]等等. “热缩冷胀”性质不但广泛存在, 其意义有时还非同寻常. 277K 以下的水及

80K 以下的各种形态的冰具备的负热膨胀性质对于生命的存在就具有特殊的意义. 一般情况下, 水冷却时, 变得沉重而下沉, 较暖的水升到水面上; 而水接近冰点时正好相反: 较冷的水变轻而上升 [$\rho_{H_2O}(277K) = 1.000000g/cm^3$, $\rho_{H_2O}(273K) = 0.999867g/cm^3$], 冰浮在水面上, 冰变成了一种绝缘体使水底深处不致结冰, 从而避免了一场生物的浩劫. 若不如此, 湖泊、河流、甚至海洋就会满目坚冰, 地球也许将变成一个冰天雪地的行星.

鉴于其奇特而重要的性质, 人们不禁设想: 若存在与“热胀冷缩”相匹配的“热缩冷胀”材料, 能否取长补短而抵消热应力对材料的严重破坏呢? 甚至人为设计热膨胀系数可正, 为零, 可负的复合材料? 若如此, 这必将在抑制材料的热应力破坏方面起到重要的作用. 特别是采用科学、合适的工艺将其与金属

* 国家自然科学基金(批准号:50002001)和云南省自然科学基金(批准号:2000E0006Q)资助项目

2001-03-20 收到初稿, 2001-05-21 修回

和合金材料复合,有可能消除金属和合金材料严重存在的热膨胀问题.当然,要考虑与其他材料复合,实现热膨胀系数可精确控制为正、零或负值,就必须考虑两种材料相互匹配的多方面性质,如:(1)不影响本体材料的功能性质;(2)力学性质相同;(3)相互不存在化学反应;(4)热膨胀性质尽量各向同性,热膨胀系数在同一数量级以避免产生裂纹.但是,十分可惜,过去所发现的负热膨胀材料,从实际应用考虑,其响应温度范围不是太高就是太低,或相应温度范围太窄;在室温下的负热膨胀效应又通常较弱或各向异性,即在一个方向上产生热收缩,在另外的方向上又产生热膨胀.由于其热膨胀系数很难匹配,且随温度并非恒值变化等等,它与其他材料复合极易产生微裂纹和微结构变化,因此在很大程度上限制了这种材料的广泛应用与开发研究.鉴于以上困难,以往对负热膨胀材料的研究往往望而却步,并未取得长足进展.但是,近年来,在钨和钼的一系列氧化物中新发现的性能优异的负热膨胀性质,如 ZrW_2O_8 在三维方向上较大的等幅收缩,即强的各向同性的负热膨胀效应,以及很宽的响应温度范围,则十分有效地克服了这一系列弱势,为这种材料的广泛应用奠定了良好的基础.

2 属立方晶系的新型负热膨胀材料

1996年,美国俄勒冈国立大学(Oregon State University)的 A. W. Sleight 教授领导的研究小组首次全面报道在钨的氧化物材料中存在性质十分优异的负热膨胀(NTE:negative thermal expansion)行为^[3,10].如 ZrW_2O_8 立方相,在温度区间从接近 0K 直到它的分解温度 1050K,其负热膨胀系数高且基本恒定为 $\alpha = a^{-1} da/dT = -9.0 \times 10^{-6}/K^{[11]}$,与一般热膨胀陶瓷材料,如 Al_2O_3 在室温下的正膨胀系数($\alpha = 8.8 \times 10^{-6}/K$)有相同的数量级^[11],且在整个温度范围内,其负的热膨胀效应是各向同性的.这种优异的性质为负热膨胀材料的广泛应用奠定了良好的基础.随后,一系列的 NTE 氧化物材料被相继报道.它们可大约划分成三个系列:

(1) AM_2O_7 (A:四价阳离子,如 Zr, Hf, Th, U, Sn 等; M: P^{5+} , V^{5+});

(2) AM_2O_8 (A:四价阳离子,如 Zr, Hf; M: W^{6+} , Mo^{6+});

(3) $A_2M_3O_{12}$ (A:三价阳离子,如 Sc, Y, Lu 等; M:

Mo^{6+} , W^{6+}).

2.1 AM_2O_7 系列 NTE 材料

此系列材料属 NaCl 型立方结构^[12,13], A^{4+} 离子可以是 Zr, Hf, Th, U, Sn, Ti 等, M 由 V, P 或 $V_{1-x}P_x$ 的组合构成.典型材料是 ZrV_2O_7 , 在室温,其结构晶胞参数 $a = 8.765 \text{ \AA}$, 空间群为 $Pa\bar{3}$.在一定条件下显示各向同性的负热膨胀性质,此系列中负热膨胀系数最高为^[1]: $\alpha_1 = -7.1 \times 10^{-6}/K$, (400—500K). NTE 响应温度范围一般在室温以上,并存在位移相变和 $3 \times 3 \times 3$ 超结构($a = 8.77 \times 3 = 26.296 \text{ \AA}$)相.另外,研究发现:掺杂 P 以替代 V 可显著影响此类材料的负热膨胀性能,含量的微小变化可以导致这种材料从负热膨胀连续变化到正热膨胀.对其机理的进一步解释将具有重要的意义.

2.2 AM_2O_8 系列 NTE 材料^[3,10,12-23]

此系列材料属立方结构, ZrW_2O_8 是其代表材料.其晶体结构如图 1 所示.室温下的晶胞参数: $a = 9.18 \text{ \AA}$.在 448K 附近存在有序 α -无序 β 相转变,但这一相变并不明显地破坏其负热膨胀性质,晶胞参数变化也不大.空间群在相变前属 $P2_13$,相变后为 $Pa\bar{3}$.这一系列材料目前仅有 ZrW_2O_8 , HfW_2O_8 和 $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ 三种化合物.每个布拉菲晶胞中含 4 个 ZrW_2O_8 分子,八面体 ZrO_6 占据立方布拉菲晶胞的 8 个顶角与 6 个面心,四面体 WO_4 占据晶胞内 8 个位置.其晶体结构可以看作是由 ZrO_6 八面体共用 6 个桥氧原子与 WO_4 四面体连接,而 WO_4 四面体只共用 3 个桥氧原子与 ZrO_6 构成的骨架网状结构,每一个 WO_4 四面体有一个端基氧原子,形成单键的“W—O—”悬挂键.这是此类氧化物独特的结构特点.因此其结构相在常温不太稳定,其合成也比较困难.应用化学固相反应烧结方法,它只有在 1380—1530K 温度区间是热力学稳定的,在 1050—1380K 分解为原料 ZrO_2 和 WO_3 ,快冷至 1050K(780℃)以下 ZrW_2O_8 立方相可作为热力学亚稳相而保存下来.一般的烧结方法在 1200℃ 高温需烧结几天时间,然后快冷到室温或淬冷到液氮才能合成,但这样又存在严重的氧化钨挥发,因此很难得到较纯的相.材料学家和化学家正在探讨其他有效的合成方法,如应用前驱物^[3,10],溶胶凝胶法^[24],低温合成^[25],微波合成^[26]等等.由于这一氧化物是各向同性的,且 NTE 幅度大,响应温度范围宽,目前国际上研究得相对较多,有很大的潜在应用价值.

2.3 $A_2M_3O_{12}$ 系列 NTE 材料^[27-30]

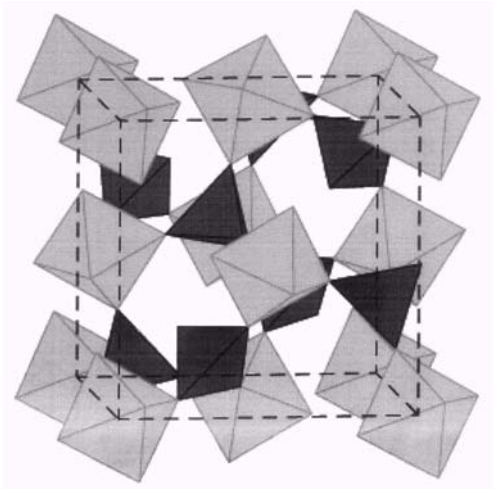


图1 典型的 NTE 材料 ZrW_2O_8 的晶体结构示意图

此系列材料从热力学结构稳定性来看, A^{3+} 可以从 Al^{3+} ($r = 0.535 \text{ \AA}$), Sc^{3+} ($r = 0.885 \text{ \AA}$), Lu^{3+} ($r = 1.001 \text{ \AA}$) 到 Y^{3+} ($r = 1.040 \text{ \AA}$) 的任何三价阳离子及其离子组合, M 是 W 或 Mo . 其代表材料是 $Sc_2W_3O_{12}$ 和 $Y_2W_3O_{12}$, 结构属正交晶系, $Pnca$ 空间群, 其晶胞参数在室温分别是: $a = 9.6720 \text{ \AA}$, $b = 13.318 \text{ \AA}$, $c = 9.5795 \text{ \AA}$ 和 $a = 10.070 \text{ \AA}$, $b = 13.937 \text{ \AA}$, $c = 9.9801 \text{ \AA}$. 此系列中目前最大的负热膨胀系数存在于 $Y_2W_3O_{12}$ 中, 为 $\alpha_v = -20.9 \times 10^{-6}/K$, 响应温度范围从接近 $0K$ 直到 $1100K$ 以上. 可惜的是, 其 NTE 效应是各向异性的, 且随温度降低会发生正交 - 单斜相变, 低温下的单斜结构并不显示 NTE 效应. 当然, 另一方面, 这一类材料成分选择较广, 研究发现: 随着 A^{3+} 离子半径的增大, 其 NTE 效应增强(当 A^{3+} 离子半径大于 Y^{3+} 时, 单斜 - 正交相变点增加到室温以上, 甚至更高, 因此在常温下为单斜相而不存在 NTE), 因此通过选择不同离子进行掺杂和替代, 可以有很大的选择空间发现新的 NTE 材料并进而探讨其 NTE 机理. 如 $Sc_2W_3O_{12}$ 和 $Y_2W_3O_{12}$ 尽管都是各向异性的 NTE 材料, 但其 NTE 行为却存在很大的差异. $Sc_2W_3O_{12}$ 的 a, c 轴随温度增加而收缩, 但 b 轴随之膨胀^[27]; $Y_2W_3O_{12}$ 却在三个方向上都收缩, 只是其线膨胀系数彼此不同^[28,30]. 其真正的原因尚需认真探讨.

3 结构特征

从这三类 NTE 氧化物材料来看, 其结构都有共同的特征, 也即是目前认为的产生 NTE 效应的必要条件^[1]:

(1) $M-O$ 键强度高, 键本身的热膨胀效应弱,

属饱和共价键, 如 $M = W^{6+}, Mo^{6+}$;

(2) 两配位的氧能够横向振动;

(3) 其拓扑学堆积形式的骨架结构有利于低能横向振动模式;

(4) 其晶体结构的间隙位置不存在能填充的骨架阳离子;

(5) 向低对称、小体积型转变的位移型相变将得到抑制.

这一类型的负热膨胀氧化物材料由于其“冷胀热缩”幅度大, 某些材料各向同性, 响应温度范围宽, 性质稳定以及物理机制独特等原因, 在 NTE 材料研究领域可谓一枝独秀. 在 1996 年, Arthur W. Sleight 的这一报道在美国被评为本年度 100 项优秀发明之一. 有关这一内容的研究论文在短短的四年内连续在国际一流杂志 *Nature*^[11], *Science*^[10,14,16], *Phys. Rev. Lett.*^[17,19] 上多次发表, 因而进一步推动了这一课题在国际上更为广泛而深入的研究.

4 负热膨胀机理

“热膨胀”作为普遍现象对任何材料都是存在的, 但如果有“某些因素”导致的“热收缩”占据主导地位, 就会导致负热膨胀效应. 负热膨胀的机理也并非是唯一, 归纳起来目前有四种可能^[1]: (1) 相转变; (2) 磁致伸缩; (3) 声子模型, 即“吉它弦”式的低能横向振动模式; (4) 刚性或准刚性单元模式. 例如: $BaTiO_3$ 和 $PbTiO_3$ 的负热膨胀性质就属相转变, 在升温至 $490 \text{ }^\circ\text{C}$ 时发生从铁电体向顺电体的相变. 其中 TiO_6 八面体由畸变转向无畸变, 从而引起体积收缩. 最近, 日本学者^[5]又报道了在 $LaCrO_3$ 中发现很强的由相变引起的负热膨胀现象. 而因瓦合金的低(负)膨胀特性则是磁致伸缩的结果. 低能横向振动模式是许多普通负热膨胀材料的机制, 如: $273-277K$ 的水, $80K$ 以下的冰, $Si, Ga, CuCl, CuFeS_2$ 等等. 20 世纪 20 年代, 格临内森(Grüneisen)对此机制已做过较为满意的理论解释. 1996 年以来由 A. W. Sleight 全面报道的钨和钼的氧化物负热膨胀材料, 其机理目前主要认为是低能横向振动模式衍生而来的刚性(准刚性)单元模式. 英国剑桥大学地球科学系的 M. Dove 教授于 1996 年首次提出应用这一模型^[12]来解释此类氧化物的负热膨胀性质并进行了理论与计算机模拟研究.

通过结构分析发现: 这类材料具有特殊的、松散

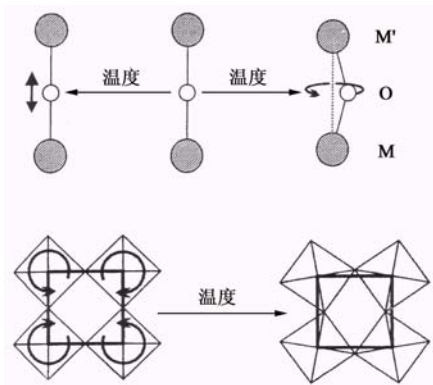


图2 两配位的“桥”氧原子的横向热振动模式示意图

的网状骨架结构,因此具有一定的伸缩性^[31].它由金属离子与两配位的氧构成这种网状结构,如图2所示,其中 M—O—M' 链条上的氧若相对于链条方向做横向热振动,同时 M—O 键坚强而不存在明显的正热膨胀效应,则 M—O—M' 中的 M...M' 非键合原子距离必然相应减小.这种机制可以推广到三维情况,因此也就产生了所谓的“热缩冷胀”效应.这种“M—O—M'”的振动模式在三维必须是相互关联的,是一种相互耦合的集体行为.为达到此目的,这种结构一般以共顶角的多面体网状结构为佳.多面体最常见的是四面体 MO_4 与八面体 $M'O_6$.多面体之间以共顶角的方式通过两配位的氧离子连接,这种结构体系随温度的增加集体做一种耦合的“摇摆运动”,即多面体倾斜或稍许转动,其结果等效于在

M—O—M' 链条上的两配位氧离子做横向热振动.另一方面,多面体形状基本保持不变或稍许改变,可看作是刚性的或准刚性的,其结果等效于 M—O 距离基本不变.因此,这种结构特点导致 M—O—M' 中的 M...M' 非键合金属离子间距缩短,宏观上表现为体积收缩.这种运动模式^[12]被称为刚性单元模式 (RUMs: rigid unit modes) 和准刚性单元模式 (QRUMs: quasi-rigid unit modes).其中多面体的刚性程度依赖于 O—O 排斥力的大小, O—O 排斥力的大小又取决于金属 M 的离子半径大小.至今发现的 ZrV_2O_7 , ZrW_2O_8 , $Sc_2W_3O_{12}$ 等典型的负热膨胀氧化物材料都符合这种结构特点的运动模式.如 ZrW_2O_8 结构就是由 ZrO_6 八面体和 WO_4 四面体两种刚性多面体组成,“冷胀热缩”现象就是依靠连接这两种刚性多面体的“桥氧”的横向振动,即 Zr—O—W 的键角随温度的变化,使 Zr—O—W 中的 Zr...W 非键合金属离子间距缩短从而导致体积收缩.文献[13,17,18]运用中子散射和比热实验等进一步证实了这种氧的横向热振动是一种低能声子振动.这种结构的

特殊性是由组成元素的离子半径、电负性、价态等化学性质以及制备工艺等诸多因素决定的.因此,成分的选择、制备工艺的探索和优化,结构特征和晶格热振动模式的系统研究是十分必要的.在此基础上,深入认识 NTE 效应及其变化规律,揭示其机理,进而以理论为指导进行材料的协调性设计,并合成性能优异的系列 NTE 材料,不仅具有重要的学术价值和科学意义,也具有具有重要的实际应用价值.

5 应用前景

作为重要的应用目的,美国的 Hermann Holzer 和 D.C. Dunand^[32,33]已尝试了 Cu 与 ZrW_2O_8 的复合,但结构并不理想,尽管如此,科学家已着手进行多方面尝试.尤其是作为半导体印刷电路板的最佳复合材料,正在努力用 Cu, Al, Si 和树脂、聚合物等材料与 ZrW_2O_8 进行复合的尝试.但我们认为也许与氧化物材料的复合,其成功的可能性更大.在航空航天领域,许多金属、合金材料,不论是功能还是结构材料都面临热应力这一严峻考验,往往因此使一些关键部位的功能材料失去应有的性能与作用.例如,其导航系统的关键部件:环形激光陀螺 (RLG) 和惯性光纤陀螺非常需要极低膨胀系列的材料^[34].另一方面,航天器在高空飞行时,受太阳的照射,其阳面与阴面的温差很大 (- 170 — 120 K),这就要求材料热膨胀系数小,结构变形小,例如天线和天线支架,如果变形大将导致天线的指向精度变差,天线的增益降低;又如,返回式卫星头部,由于受温度变化的影响,若隔热壳体 and 承力壳的材料膨胀系数不匹配,经温度交应时,隔热壳体会产生裂纹,直至零件的破坏、报废,其损失是不可估价的^[34].另外,如导弹的制导,卫星的控制,信息的接受与传输系统等高科技所需的大量精密元件都普遍面临热应力破坏这一考验,因此对其热膨胀性能的要求也越来越严格.关于负热膨胀材料 ZrW_2O_8 的研究, Oregon State University (OSU) 的 A. W. Sleight 研究小组和新泽西州 Lucent Technologies Inc. 已分别于 1996 年和 1997 年申请了专利^[35,36],内容涉及这种材料的合成方法、性能与可能的应用,尤其是与硅基光栅材料的复合可以消除温度变化对波长的影响. Oregon State University 已开始大量生产 ZrW_2O_8 , 并制成 40 多种材料配方,提供给在 Oregon 的 Teledyne Wah Chang 公司和贝尔实验室评估其应用价值及可行性,并着手这方面的开发研究^[37]. A. W. Sleight 研究小组与公司合作,为其提

供理论指导与实验方案,探索与其他材料的复合方法及应用可能性,并计划制备薄膜、单晶以扩展其研究与应用范围.另外,对此类材料其他的物理性质,如介电性质、光学性质(折射率等)、力学性能、电磁输运性质等他们也进行了广泛的探讨,并与阿贡国家实验室的 J. D. Jorgensen 研究小组^[22]应用中子衍射结构分析方法合作从事这一研究,同时此工作还得到美国国家自然科学基金的大力支持.位于新泽西州的贝尔实验室的 A. P. Ramirez 研究小组^[15,17,38]联合 University of California at Santa Barbara (UCSB) 的理论物理研究所(ITP)也正在从事这种材料的应用开发研究,集中于光纤布拉格光栅与负热膨胀材料的复合.英国的 Martin T. Dove 和 John S. O. Evans 相继从理论和实验两方面分别组织人力对 NTE 氧化物材料开展了深入细致的研究.J. S. O. Evans 就曾在 A. W. Sleight 的小组从事此类氧化物 NTE 性能的研究,回英国后既组织开展了负热膨胀的工作.另外,还有美国亚特兰大的乔治亚理工工学院 A. P. Wilkinson^[24]研究小组、德国莱比锡大学、荷兰 Groningen 大学、日本的 T. Tsuji 研究小组^[39]、法国的 P. Lightfoot^[30]研究小组等都相继开展了这方面的研究.总之,目前在国际上对此类材料的研究报道已呈逐年上升的趋势,研究小组及人员从 1996—1998 年的 Sleight 小组一枝独秀到至今已如雨后春笋.归纳起来,国际上目前对此类 NTE 氧化物材料的研究主要集中于:(1)新的材料制备与合成工艺的探索;(2)寻找新的 NTE 材料;(3)结构分析与 NTE 机制的进一步深入研究;(4)尝试与金属、合金、半导体材料、氧化物、有机聚合物的复合及其应用开发.目前,这种材料的应用开发内容涉及到:

(1)用于望远镜、激光设备、光纤通讯系统等精确光聚焦与光路准直,使其不受温度涨落的影响;

(2)微电子器件材料,如硅芯片,必须考虑与印刷电路板材料的界面热应力匹配问题,而印刷电路板材料以金属 Cu, Al 的研究最多,前途也最大.这是许多材料学家、物理学家、化学家致力于 ZrW_2O_8 与 Cu, Al 复合尝试的主要原因之一.印刷电路板在微电子、计算机等信息领域有着举足轻重的地位,它的质量与技术水平直接关系到上述领域的发展水平;

(3)温度补偿器、热传感器、温度计等热敏器件;

(4)精密光学镜面及其衬底材料、计算机芯片、牙床材料等;

(5)耐高温、极低膨胀的氧化物材料可用于高性

能航空涡轮发动机主动间隙控制技术、制作高压压气机机匣、涡轮内外环、封严环等精密部件^[34].其次,由于这种氧化物材料本身优良的耐高温性,如将之与合金涂层复合有可能做成热防护层,既耐高温、又消除热膨胀导致的内应力破坏.

(6)作为光学通讯或光学滤波片的光纤布拉格光栅(fiber bragg grating(FBG) as optical filters)存在着严重的温度对过滤光波长($0.0115\text{nm}/^\circ\text{C}$, at $\lambda = 1550\text{nm}$)的影响,温度导致反射波长的变化主要是光栅折射率被改变了.

贝尔实验室 Lucent Technologies 已着手这方面的研究^[36,38].

此类材料价格低廉,制备工艺相对简单,所需设备也不复杂,一旦研究成熟,其市场前景十分乐观.

6 结论

正如上述,目前国际上对这一项目的研究越来越重视,许多国家相继投入大量人力物力,研究范围、深度也不断拓展.而在我国,这一研究还十分薄弱,投入人力、物力远远不够,规模太小,研究力度较弱,尚未见到重要的实验研究结果和任何应用开发的报道.此类材料的研究由于处于初步阶段,所需解决的问题很多,如:更为优异的新系列材料的探索、机理的进一步认识、负热膨胀系数的更提高与性能的稳定性的考察,制备合成工艺的优化和大量生产的可能性、薄膜化、纳米化、单晶材料等不同形态的材料研究,与其他材料的复合以及如何投入实际应用都将是此项研究急待解决的问题.至于这类材料其他性能(如力学性能、光学性能、电磁性能、耐高温性能、复合时与其他材料的相容性、热膨胀系数的相互匹配以及复合材料微结构和热膨胀系数的改变等等)的考察,以便合成综合性能优良的复合材料,将是这类材料走向实际应用极为必要的研究领域.因此,目前我们非常有必要认真考虑对这一课题的总体构想,鉴于在国际上对此类氧化物负热膨胀性质研究的发展趋势与最新动态,我们应制定相应的政策与研究思路,加大研究、开发力度,以期赶上国际上对这一类材料功能性质的前沿研究.建议从以下几个方面着手此项研究:

(1)探索新材料、新工艺:重点在于探索新的各向同性 NTE 材料和 ZrW_2O_8 材料新的合成制备工艺.

(2)现有材料的实验与理论研究:通过不同离子

掺杂与替代对其负热膨胀性能的影响,进一步认识这类材料微观结构与宏观性能的紧密联系,深入揭示其导致负热膨胀效应的微观机理.例如 $(Y, Al)_2(W, Mo)_3O_{12}$, $(Zr, Hf, Th)W_2O_8$ 等材料的掺杂效应将可能进一步扩展它的研究视野.

(3) 现有材料的应用开发尝试:重点在于探索 ZrW_2O_8 与其他材料,如金属、合金、半导体、无机氧化物、有机物等的复合方法及其应用可行性,尝试此类 NTE 氧化物材料的其他应用开发.

(4) 材料薄膜化:制备相关的薄膜材料.目前国际上研究的主要是块材,粉末与单晶,薄膜材料尚未见报道,但其应用十分必要.

(5) 材料纳米化:尝试纳米形态的 NTE 氧化物材料,考察其性质的变化,以期与其它纳米材料的复合及其应用.

参 考 文 献

- [1] Evans J S O. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 3317
- [2] 赵新华. *化学通报*, 1998, 11 : 19 [Zhao X H. *Chemistry*, 1998, 11 : 19 (in Chinese)]
- [3] Evans J S O, Mary T A *et al.* *Chem. Mater.*, 1996, 8 : 2809
- [4] Sleight A W. *Inorg. Chem.*, 1998, 37 : 2854
- [5] Okawa K, Kamiyama T *et al.* *J. of Solid State Chem.*, 2000, 154 : 524
- [6] Amos T G, YoKochi A, Sleight A W. *J. Sol. Stat. Chem.*, 1998, 14 : 303
- [7] Haruna K, Maeta H, Ohashi K *et al.* *J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.*, 1986, 19 : 5149
- [8] Gignoux D, Givord D, Givord F *et al.* *J. Magn. Magn. Mater.*, 1979, 10 : 288
- [9] Atfield M P, Sleight A W. *Chem. Commun.*, 1998 : 601
Woodcock D A, Lightfoot P *et al.* *Chem. Mater.* 1999, 11 : 2508
- [10] Mary T A, Evans J S O, Vogt T *et al.* *Science*, 1996, 272 : 90
- [11] Evans J S O, David W I F, Sleight A W. *Acta Cryst.*, 1999, B55 : 333
- [12] Pryde Alexandra K A, Hammonds Kenton D, Dove Martin T *et al.* *J. Phys. Condens. Matter*, 1996, 8 : 10973 ; 1998, 10 : 8417
- [13] Sleight A W. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1998, 28 : 29
- [14] Evans J S O, Hu Z, Jorgensen J D *et al.* *Science*, 1997, 275 : 61
- [15] Ernst G, Broholm C, Kowach G R *et al.* *P. Nature*, 1998, 396 : 147
- [16] Perottoni C A, Da Jornada J A H. *Science*, 1998, 280 : 886
- [17] Ramirez A P, Kowach G R. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 80 : 4903
- [18] David W I F, Evans J S O, Sleight A W. *Europhys. Lett.*, 1999, 46 (5) : 661
- [19] Ravindran T R *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 84 : 3879
- [20] Lind Cora, Wilkinson Angus P *et al.* *Chem. Mater.*, 1998, 10 : 2335
- [21] Mittal R, Chaplot S L. *Phys. Rev. B*, 1999, 60 : 7234
- [22] Evans J S O, Jorgensen J D *et al.* *Phys. Rev. B*, 1999, 60 : 14643
- [23] Carlson Stefan *et al.* *Phys. Rev. B*, 2000, 61 : 11209
- [24] Wilkinson Angus P, Lind Cora *et al.* *Chem. Mater.*, 1999, 11 : 101
- [25] Closmann C, Sleight A W *et al.* *J. Sol. Stat. Chem.*, 1998, 139 : 424
- [26] 孔向阳, 吴建生, 曾振鹏. *硅酸盐学报*, 1999, 27 : 265 [Kong X Y, Wu J S, Zeng Z P. *J. of the Chinese Ceramic Society*, 1999, 27 : 265 (in Chinese)]
- [27] Evans J S O, Mary T A, Sleight A W. *J. Sol. Stat. Chem.*, 1998, 137 : 148
- [28] Forster P M, Sleight A W. *Inter. J. of Inorg. Mater.*, 1999, 1 : 123
- [29] Evans J S O, Mary T A. *Inter J. of Inorg. Mater.*, 2000, 2 : 13
- [30] Woodcock David A, Lightfoot Philip, Ritter Clemens. *J. Sol. Stat. Chem.*, 2000, 149 : 92
- [31] Khosrovani N, Sleight A W. *J. Sol. Stat. Chem.*, 1996, 121 : 2
- [32] Verdon C, Dunand D C. *Scripta Materialia*, 1997, 36 : 1075
- [33] Holzer Hermann, Dunand David C. *J. Mater. Res.*, 1999, 14 : 780
- [34] 航空航天材料咨询学报. 北京: 国防工业出版社, 1999, 128 [An Advisory Report on the Astronautic and Aeronautic Materials. Beijing: National Defence Industry Press, 1999, 128 (in Chinese)]
- [35] Sleight A W *et al.* US Patent : 5514360 (May 7, 1996)
- [36] Fleming D A *et al.* US Patent : 5694503 (Dec. 2, 1997)
- [37] <http://www.chem.orst.edu/alumni>
- [38] <http://online.itp.ucsb.edu/online/qmag99/ramirez>
- [39] Yamamura Y, Nakajima N, Tsuji T. *Solid State Comm.*, 2000, 114 : 453
- [40] 沈容, 王聪, 王天民. *材料导报*, 2000, 8 : 35 [Sheng R, Wang C, Wang T M. *Materials Review*, 2000, 8 : 35 (in Chinese)]