

具有负膨胀性能的磁性材料*

温永春 王聪[†] 孙莹

(北京航空航天大学理学院凝聚态与材料物理中心 北京 100083)

摘要 文章综述了国内外近些年来在各种磁性材料研究中发现的具有显著异常热膨胀行为的磁性化合物,其中包括反钙钛矿结构类型的 Mn_3AX , Th_2Zn_{17} 结构类型的 $R_2Fe_{17-x}M_xC_y$ 和钙钛矿结构类型的 $R_{1-x}A_xMnO_3$ 等系列。运用磁学理论,定性分析了负膨胀产生机理,并从实际应用角度对今后此类材料的进一步研究提出了展望。

关键词 负膨胀(NTE),反钙钛矿,磁致伸缩,磁体积效应

Magnetic materials with negative thermal expansion

WEN Yong-Chun WANG Cong[†] SUN Ying

(Center for Condensed Matter and Materials Physics, School of Science, BeiHang University, Beijing 100083, China)

Abstract Magnetic compounds with remarkably anomalistic thermal expansion which were discovered domestically and overseas in recent years are reviewed. These include Mn_3AX of anti-perovskite structure, $R_2Fe_{17-x}M_xC_y$ of Th_2Zn_{17} structure, and $R_{1-x}A_xMnO_3$ of perovskite structure. The mechanism of negative thermal expansion is qualitatively analyzed, and further investigations are proposed with a view to practical applications.

Keywords negative thermal expansion, anti-perovskite, magnetostriction, magnetovolume effect

一般材料都具有热胀冷缩的物理性质,但随着科学技术的不断发展,越来越多的精密仪器、仪表和设备,尤其是微电子器件,要求其材料或表面具有近零的热膨胀系数,这样才能保证其在环境温度变化的情况下稳定正常地工作。所以研究负膨胀(negative thermal expansion)材料和近零膨胀材料具有重要的应用价值。而且,对此类材料膨胀机理的研究本身就具有重要的理论意义。

目前人们对负膨胀材料的研究重点主要集中在钼酸盐、硅酸盐、钨酸盐、磷酸盐等氧化物材料^[1]。但是,近年来研究人员发现,除因瓦合金外,某些具有自发磁体积效应(spontaneous magnetovolume effect)的磁性材料也具有异常热膨胀,即负膨胀。于是现在国内外一些学者开始关注磁性材料的这一重要性质,一方面从理论上分析其产生机理,另一方面开发新的具有实用意义的磁性负膨胀化合物。目前研究的具有负膨胀特性的磁性材料主要包括具有反钙钛矿结构的 Mn_3AX 、具有 Th_2Zn_{17} 结构的 R_2Fe_{17-x}

M_xC_y 和具有钙钛矿结构的 $R_{1-x}A_xMnO_3$ 系列材料。

1 具有负膨胀性能的 Mn_3AX 材料

分子式为 Mn_3AX 的三元锰化合物($A = Ga, Al, Cu, Zn, In, Sn$ 等; $X = C, N$)具有立方钙钛矿结构。 Mn 原子位于面心位置, A 原子位于顶角位置, X 原子位于体心位置,因此人们又称其为反钙钛矿结构。该化合物的晶体结构尽管简单,但是在电阻、磁结构和晶体结构等方面具有许多特殊转变,而且这些转变相互之间往往具有紧密联系。目前该类化合物的研究大部分集中在巨磁阻和超导材料,这里则主要关注其中某些立方反钙钛矿化合物所表现出的负膨

* 国家新世纪优秀人才计划资助项目(批准号:NCET-05-0197);
高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室开放基金资助项目
2007-04-18 收到初稿 2007-06-12 收到修改稿

[†] 通讯联系人. Email: zongwang@buaa.edu.cn

胀性能。

在此系列材料中,研究人员已发现立方反钙钛矿锰氮化物和锰碳化物 Mn_3AX ($A = Ga, Zn, Sn; X = C, N$) 具有大的自发体积磁致伸缩^[2-4]。如图 1^[3], 在 Mn_3GaC 化合物中, Mn 原子磁矩仅约为 $1\mu_B$ (图 1 (a)), 说明其具有巡游电子特征。随着温度的降低, Mn_3GaC 在 250K 附近由顺磁 (PM) 转变为铁磁 (FM), 温度继续下降, 在 150K 附近, 铁磁转变为反铁磁 (AFM) (图 1 (b))。而且在不同的外场作用下, 其转变温度也有明显变化。在奈尔温度, 材料的晶格常数和电阻率均随着温度的降低突然增加 (图 1 (c) (d))。显然, 晶格常数和电阻率的突变与反铁磁转变之间具有密切的关联。在 Mn_3SnC 化合物中^[4], 随着温度的降低, 磁化率、电阻和晶格常数在居里点 T_c 处均有一个明显突然的增加。电阻和晶格常数的突变是由于亚铁磁转变造成的。随着温度的降低, 亚铁磁相成为化合物的稳定相, 亚铁磁有序使得晶胞体积增加, 即自发磁体积效应。晶格常数的变化可能导致费米面从一个布里渊区进入到另一个布里渊区。 Mn_3SnC 电子态密度 (DOS) 表明, 其费米面紧挨着 DOS 的尖峰处^[5]。因此, 费米能小的变化就能够使费米面附近 DOS 突然减小, 这就使得有效传导电子数目明显减少, 从而导致电阻突然增加。对于 Mn_3ZnN 和 Mn_3GaN , 随着温度的降低, 晶胞体积分别在 165K 和 290K 处有一个突然的、明显的增加, 如图 2 所示^[6]。中子衍射分析表明, 在晶格突变处, 伴随着具有三角 Γ^{5g} 自旋结构的反铁磁转变, 而晶体结构不变。

电阻、磁性和晶体结构相关联的现象引起了人们对立方反钙钛矿类型化合物的广泛注意与研究。最近, 日本学者 Takenaka K 和 Takagi H 专门针对此类材料的负膨胀性能进行了初步的研究, 并取得了一些有益的结果。

如图 3 所示, 在磁性转变处, 在不具有体积突变的 Mn_3CuN 中掺入 Ge 时替代 Cu, 形成 $Mn_3Cu_{1-x}Ge_xN$ 。当 $x \geq 0.1$ 时, 产生了负膨胀, 而且随着 Ge 含量的不同, 负膨胀大小和温度范围也不同。除此之外, 加入 Ge 还改变了 Mn_3CuN 的低温结构, 由四方结构变成立方结构, 改变了磁性转变类型。当 $x = 0.3$ 时, 由铁磁转变变为反铁磁转变, 提高了磁性转变温度, 体积突变转变为体积平缓变化^[6]。

磁性转变温度与 A 位原子的价电子有关。经验表明, A 原子的价电子越多, 则其磁性转变温度越高。由于 Ge 的价电子较多, 所以掺入越多的 Ge,

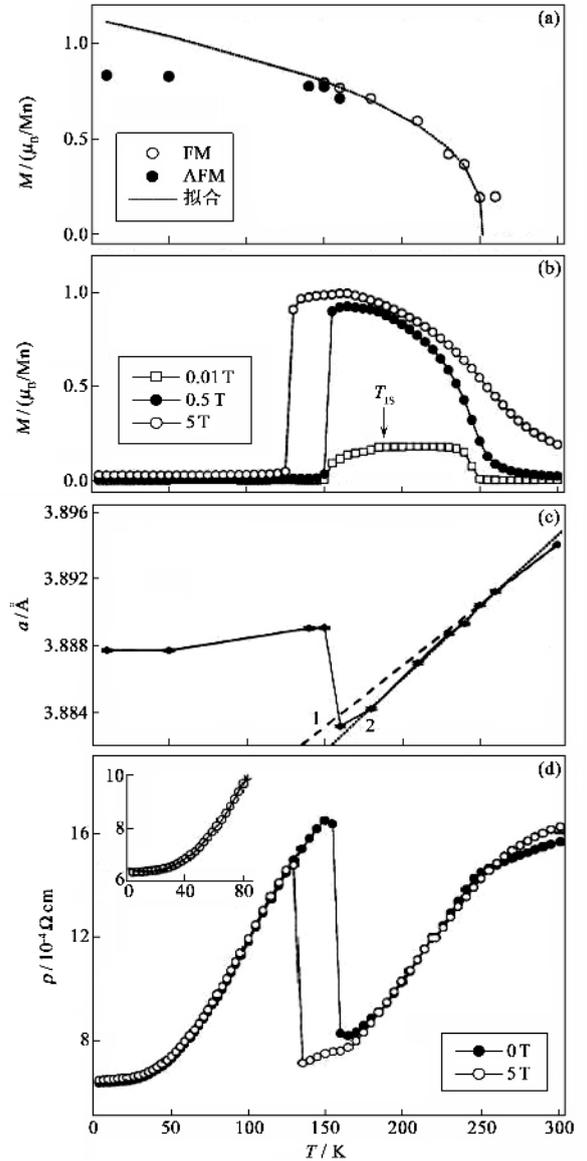


图 1 温度对 Mn_3GaC 磁性、晶格常数和电阻率的影响^[3]

$Mn_3(Cu_{1-x}Ge_x)N$ 磁性转变温度越高。

关于 Ge 展宽了 $Mn_3(Cu_{1-x}Ge_x)N$ 的体积变化的温度范围, 文献 [6] 推测可能是 Ge 产生的强烈局域无序造成的。本文作者认为, 体积突变的展宽和磁性转变中磁化强度变缓相对应, 而这一变缓应该是非共线性磁性转变的一种表现。所以掺杂 Ge 可能起到使 $Mn_3(Cu_{1-x}Ge_x)N$ 中非共线性磁性加强的作用。文献 [7] 给出了 $Mn_3(Cu_{1-x}Ge_x)N$ 磁化率随 x 的变化情况 (如图 4), 很明显随着 x 的增加, 磁化率变化 dx/dT 趋于平缓了。

利用反钙钛矿 Mn_3AX 做负膨胀材料不用与其他材料复合形成复合材料单相形式下就可以调制使用的温度范围和负膨胀系数, 负膨胀系数可达 -25

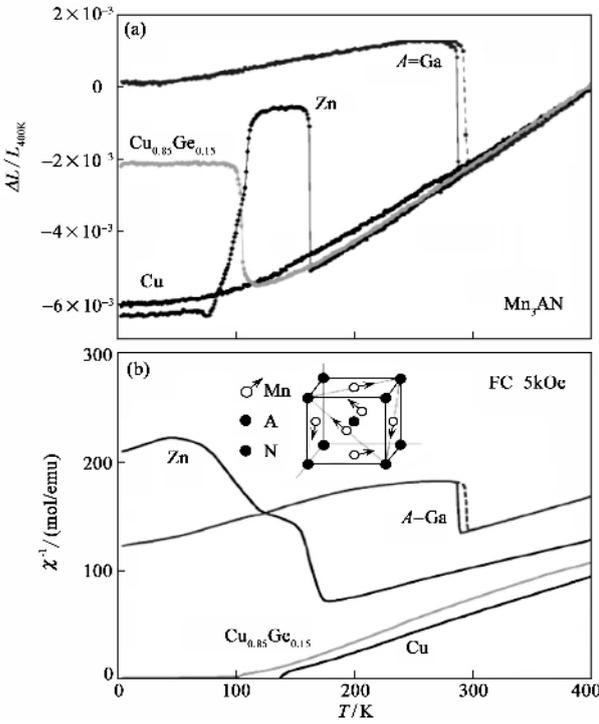


图2 (a)Mn₃AN 线热膨胀 (b)和磁化率倒数曲线^[6]

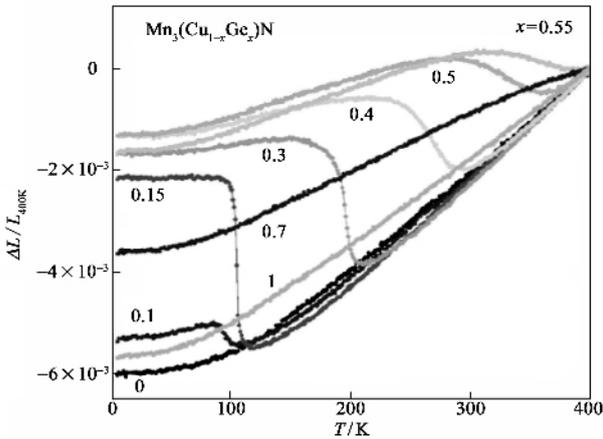


图3 Mn₃(Cu_{1-x}Ge_x)N 的线热膨胀^[6]

$\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$,且各向同性 ;此外 ,它还具有金属性、高电导率和高导热性。所以 ,对此类化合物的研究具有十分重要的意义。

2 具有负膨胀性能的 R₂Fe_{17-x}M_xC_y 材料

几十年来 ,人们对具有 Th₂Zn₁₇ 型结构的二元稀土化合物永磁材料 R₂Fe₁₇ 进行了大量研究 ,到目前为止已发现替代及加入间隙原子可以大幅度改善

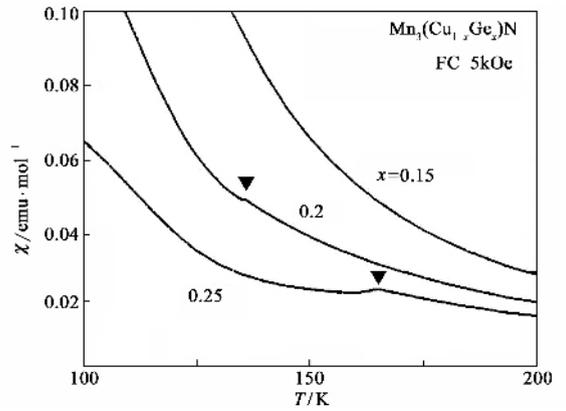


图4 Mn₃(Cu_{1-x}Ge_x)N 磁化率曲线^[7]

R₂Fe_{17-x}M_xX(M = Cr ,Mn ,Si ,Al 等 ,X = B ,C , N ,H 等)化合物的磁性。近年来 ,人们对 R₂Fe₁₇ 化合物的热膨胀性质产生了兴趣。研究人员发现 R₂Fe₁₇ 化合物具有较大的自发磁化强度以及较强的磁弹耦合系数 ,这些因素使得 R₂Fe₁₇ 化合物具有较强的自发磁致伸缩 ,这种强烈的自发磁致伸缩与正常的热膨胀综合的结果 ,使得某些 R₂Fe₁₇ 化合物呈现出反常热膨胀 ,因而使膨胀合金具有新的应用前景。1991 年 ,Andreev 等人发现 R₂Fe_{17-x}M_x 及其碳化物 R₂Fe_{17-x}M_xC_y 在包括室温在内的较宽的温度范围内 (5—400K) 具有负膨胀效应 ,而且预测通过调整碳的含量有可能得到具有良好因瓦效应的材料^[8]。国内研究人员也对此系列材料进行了研究。

如图 5 所示 ,化合物 Tb₂Fe₁₆Cr 的铁磁转变温度与发生异常体膨胀的温度范围相对应 ,而且异常膨胀温度范围比较宽^[8]。在 291—672K 温度范围内 ,平均体膨胀系数为 $-5.28 \times 10^{-6} / \text{K}$;在 511—556K 温度范围内为 $-2.10 \times 10^{-5} / \text{K}$;在 556—672K 温度范围内为 $-2.16 \times 10^{-5} / \text{K}$ 。除此之外 ,还有 Y₂Al₃Fe₁₁Mn₃ , Pr₂AlFe_{16-x}Mn_x , Nd₂AlFe_{16-x}Mn_x , Ce₂Fe₁₇ , Dy₂AlFe_{16-x}Mn_x 和 Er₂AlFe_{16-x}Mn_x 等化合物都有类似的性质。

上述所有的化合物在其居里点附近都表现出负热膨胀行为。这种反常热膨胀现象与样品的自发磁致伸缩有紧密联系。在磁性状态下 ,决定此类化合物热膨胀行为的因素主要有两个 :一是磁有序类型随温度的变化 ,特别是在居里点附近 ,磁有序随温度升高而下降 ,此即正的自发磁致伸缩。二是原子的非简谐振动对热膨胀的贡献 ,即正常的热膨胀 ,它导致化合物的热胀冷缩。在此类化合物居里点附近 ,当自发磁致伸缩导致的化合物单胞体积收缩超过原

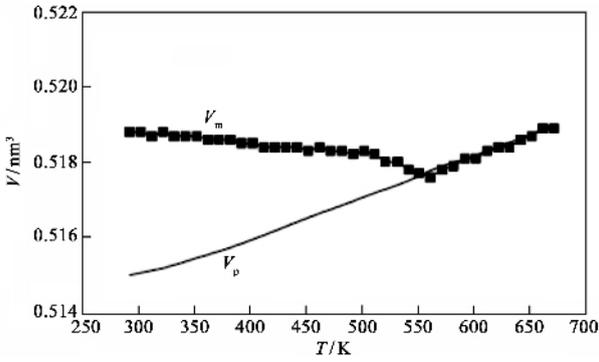


图5 温度对 Tb₂Fe₁₆Cr 磁化强度和体积的影响^[8]

子非简谐振动的贡献时,就产生了负膨胀现象。如图6所示。

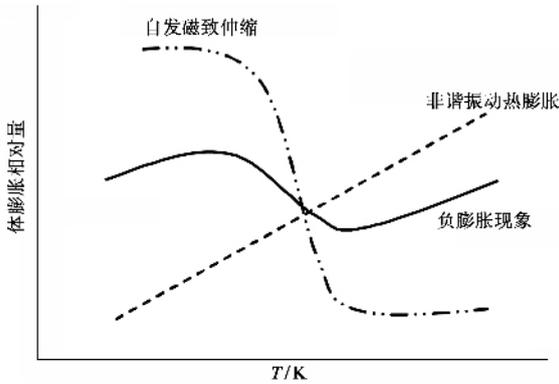


图6 自发磁致伸缩导致负膨胀现象示意图

具有负膨胀性能的 R₂Fe_{17-x}M_xC_y 材料与反钙钛矿 Mn₃AX 材料相比,其磁性转变类型比较简单,而且其体积收缩是连续的,部分 R₂Fe₁₇化合物负膨胀温度范围较宽。但 R₂Fe₁₇化合物负热膨胀系数较小,而且是各向异性的。

具有负膨胀性质的磁性合金化合物,除上述两大类以外,还有 R₂Fe₁₄B (R = Y, Nd, Gd, Tb, Er), RFe_{12-x}M_x 合金 (M = V, Ti, Mo 等) 和 Fe_{79.5}Ga_{20.5}^[9] 等等。

3 具有负膨胀性能的 R_{1-x}A_xMnO₃ 材料

稀土钙钛矿锰氧化物 R_{1-x}A_xMnO₃ (R = 稀土金属元素离子,如 La³⁺, Nd³⁺, Pr³⁺, Y³⁺ 等, A = 碱土金属元素离子 Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ 等),因其具有超大电阻效应 (CMR) 和重要的应用价值,使得对混价钙钛矿锰氧化物的运输机制和 CMR 效应的机理研究一直是凝聚态和材料物理领域的研究热点之

一^[10,11]。这类体系由于双交换作用和电荷/轨道有序相互关联,导致其电磁相图非常丰富。特别是电荷有序和电子去局域化间接交换作用之间的相互竞争更引起了人们的广泛关注。通常来说,双交换作用有利于铁磁金属态,而电荷/轨道有序通过超交换作用有利于反铁磁绝缘态。

由于两相的竞争非常激烈,通常出现相分离现象,即铁磁磁畴与反铁磁磁畴共存。这种竞争也导致了十分有趣的现象,如电阻率的热滞现象,热电势以及晶格结构的变化等。近来研究人员也发现其具有异常的热膨胀现象^[12,13],其物理机制是同时存在两类磁有序相对温度的不同响应的综合效应。而且异常热膨胀与 CMR 在磁性转变点有相似的表现^[14]。但目前还没有对此类化合物的异常热膨胀性质进行专门深入的研究。

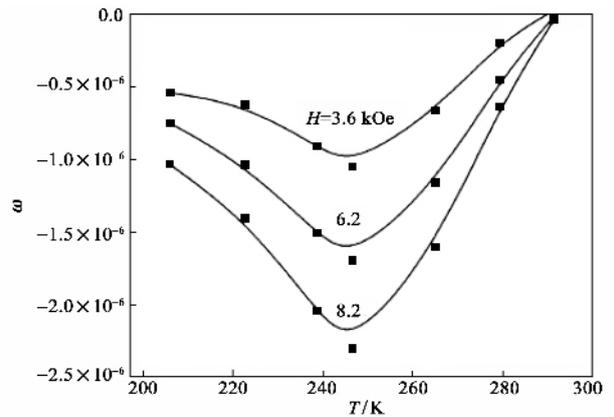


图7 温度对热膨胀率 ω 的影响^[15]

图7为 La_{0.8}Ba_{0.2}MnO₃ 在不同外场下的热膨胀率,在磁性转变温度附近,出现了明显的负膨胀现象^[15]。在外加磁场的情况下,Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO₃ 化合物体积也发生了负膨胀,在 T_c 附近,负膨胀达到最大,如图8所示。

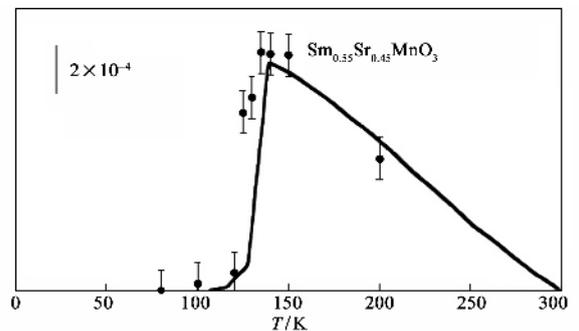


图8 化合物 Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO₃ 体积的异常膨胀^[13]

Demin R 等人用铁磁有序与反铁磁有序状态

共存(magnetic two - phase state MTPS)来解释 CMR 现象 ,由于在磁性转变温度附近同时存在 CMR 与负膨胀现象(如图 9 所示)^[14] ,所以 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 化合物的负膨胀性能也可由 MTPS 解释。

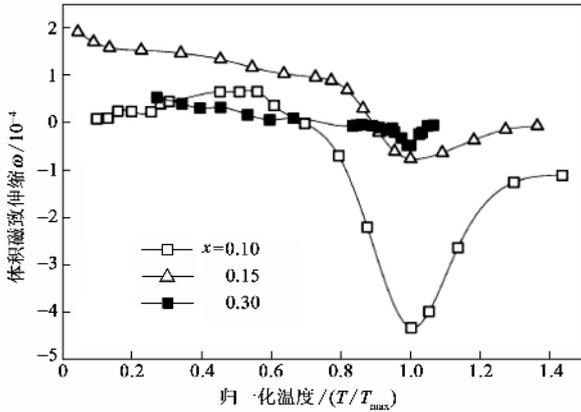


图9 归一化温度对 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 单晶体积磁致伸缩的影响^[14]

此类化合物与立方反钙钛矿 Mn_3AX 相比 ,虽然均为钙钛矿类型 ,但前者多为四方结构而后者为立方结构 ,而且原子占位也不同 ,Mn 和 O 的位置正好交换。不过其在磁性转变点附近表现出来的一些特殊效应却有着相似之处。相对来说 ,人们对 $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 材料的理论研究较 Mn_3AX 材料多 ,所以研究 Mn_3AX 材料的负膨胀性能可借鉴前者的一些理论分析。

4 其他具有负膨胀性能的磁性材料

除了以上几个系列的磁性材料外 ,还有一些磁性材料也具有负膨胀性能。如 NaZn_{13} 结构的 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$,当 Si 含量低时 ,在居里点处表现出非常明显的负热膨胀 ,而且在铁磁状态下 ,晶格膨胀与磁化强度存在密切关系^[16] ,如图 10 所示。

此外 ,研究人员在 Gd_5Sn_4 、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Gd}_3(\text{Fe-Ti})_{29}$ 、 TbPdIn (DyNiAl , GdNiAl)、 $\text{Gd}_5(\text{Si,Ge})_4$ 、 GdAl_2 等化合物中也发现了体积的异常膨胀^[17-20]。

通过以上分析可知 ,这些磁性材料的异常热膨胀与其磁有序及其转变有密切关系 ,故可以从磁性入手研究其异常膨胀的机理 ,并达到控制异常膨胀的目的。如可以考虑通过改变磁性转变温度来控制负膨胀产生温度 ,通过调控磁化强度大小来改变异常变化的程度 ,以及通过掺杂元素来扩展异常膨胀的温度范围。这些方法有待于进一步的研究证实。

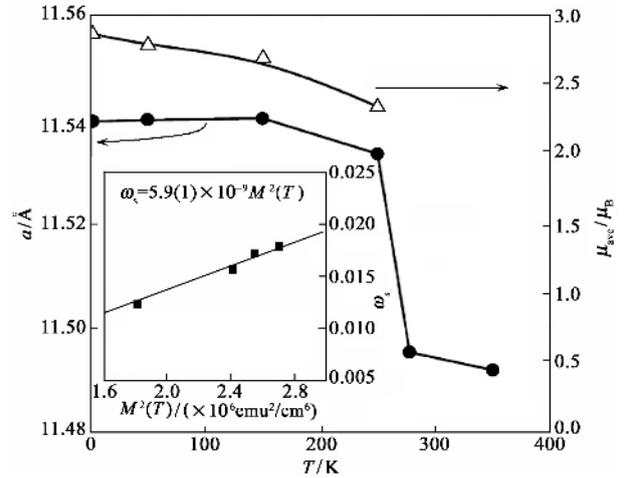


图10 $\text{LaFe}_{11.3}\text{Co}_{0.6}\text{Si}_{1.1}$ 晶格常数及其 Fe 原子平均磁矩与温度的关系(插图为自发体积磁致伸缩系数与 M^2 的关系曲线)^[16]

5 存在的问题与展望

如上所述 ,立方反钙钛矿 Mn_3AX 材料作为负膨胀材料具有许多优点 ,但能否满足实际应用其关键还在于 :负膨胀效应的温度范围是否足够宽 ,膨胀系数是否恒定。这些也是今后此类材料研究的重点。目前 ,我们正在从事此类负膨胀材料的研究工作。具有负膨胀性能的 $\text{R}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x\text{C}_y$ 材料除了存在上述问题外 ,还要解决其各向异性问题。稀土钙钛矿锰氧化物 $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 虽然也具有异常热膨胀 ,但大多在外加磁场下才具有较大的负膨胀 ,这就限制了其实际应用。不过 , $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 材料的一些研究成果可以为 Mn_3AX 材料的探讨提供借鉴。

对具有负膨胀性能磁性材料的研究主要运用磁学理论。然而在铁磁学已建立的理论中 ,大部分仍落后于实验和应用的现状和发展要求 ,也许这是长期存在的矛盾。所以要利用磁学理论严格地分析和指导此类材料的研究困难很大。但我们可以在实验结果的基础上不断选择一些更符合实验现象的磁学理论与模型 ,逐渐从定性分析走向定量分析。因此 ,对它们的研究不仅具有实际应用价值 ,而且有重要的理论意义。

具有负膨胀性能磁性材料的一个共性是都具有较大的自发体积磁致伸缩 ,但它们与普通的磁致伸缩材料不同。普通的磁致伸缩材料是材料在外磁场的作用下 ,磁化状态改变时产生形状变化(主要是线磁致伸缩)。而具有负膨胀性能的磁性材料是指在磁有序转变温度附近由于磁性能的变化与其晶格

变化密切相关而产生负膨胀效应的材料。磁性材料种类繁多,有容易被磁场磁化的软磁材料,持续产生磁场的永磁材料,改变磁化方向而记录情报的磁记录材料,利用光进行记录和再生的光磁记录材料,电阻随磁场大小而变化的磁阻材料,由磁化而导致体积变化的磁致伸缩材料,能自由改变粘性乃至形状的磁流体材料等等。将来,随着科研人员在磁性负膨胀研究领域的不断深入与发展,很可能产生另一类新的磁性材料——磁性负膨胀材料。

参 考 文 献

- [1] 王聪,王天民,沈容等. 物理, 2001, 30: 772 [Wang C, Wang T M, Sheng R *et al.* Wuli (Physics) 2001, 30: 772]
- [2] Fruchart D, Bertaut E F. J. Phys. Soc. Jpn. 1978, 44: 781
- [3] Kim W S, Chi E O, Kim J C *et al.* Solid State Commun., 2001, 119: 507
- [4] Li Y B, Li W F, Feng W J *et al.* Phys. Rev. B 2005, 72: 024411
- [5] Motizuki, Nagai H. J. Phys. C, 1988, 21: 5251
- [6] Takenaka K, Takagi H. Appl. Phys. Lett., 2005, 87: 261902
- [7] Takenaka K, Takagi H. Mater. Trans. 2006, 47: 471
- [8] Hao Y M, Zhao M, Zhou Y *et al.* Scripta materialia. 2005, 53: 357
- [9] Du H, Cheng B *et al.* J. Appl. Phys., 2005, 97: 1
- [10] Jin S, Teifel T H, Mc Cormack M *et al.* Science, 1994, 264: 413
- [11] Jin S, Bryan H M, Tiefel T H *et al.* Appl. Phys. Lett., 1995, 66: 3
- [12] Demin R V, Koroleva L I, Balbashov A M. Physics Letters A, 1997, 231: 279
- [13] Marquina C, Ibarra M R, Abramovich A I *et al.* J. Magn. Magn. Mate., 2001 (226—230) 999
- [14] Demin R, Koroleva L, Szymczak R *et al.* Physics Letters A, 2002, 296: 139
- [15] Demin R V, Koroleva L I, Privezentsev R V *et al.* Physics Letters A, 2004, 325: 426
- [16] Wang F, Kurbakov A, Wang G *et al.* Physica B, 2006, (385—386) 343
- [17] Yang H, Rao G. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 368: 248.
- [18] Yang N, Dennis K W. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2005, 295: 65
- [19] Morellon L, Algarabel P A. J. Magn. Magn. Mate., 1995, 150: 285
- [20] Danis S, Javorsky P, Rafaja D. Journal of Alloys and Compounds 2002, 345: 10

· 中国物理学会通讯 ·

第六届周培源物理奖获奖成果介绍

获奖项目: 重味、超对称和新物理现象

获奖者: 黄朝商(中国科学院理论物理研究所)

黄朝商及其合作者在两个 Higgs 二重态模型(2HDM)和超对称模型里计算了 B 介子的稀有半轻子衰变的有效哈密顿量,给出了由于中性 Higgs 玻色子贡献所诱导的新的算符和对应的领头阶 Wilson 系数的演化,揭示了在超对称模型里 $\tan\beta$ 大时 Higgs 传递的味道改变中性流导致衰变振幅有大的增长(比例于 $\tan\beta$ 的三次方),揭示了 $B_s \rightarrow \mu^+ \mu^-$ 是在 LHC 上最有希望找到新物理(特别是超对称模型里的 Higgs 玻色子)证据的过程之一。他在超对称模型里计算了中性 Higgs 玻色子对 B 介子的稀有半轻子衰变的贡献,指出计入中性 Higgs 玻色子的贡献时 $B \rightarrow Kl^+ l^-$ ($l = \mu, \tau$) 的前后不对称不为零,揭示了在重夸克极限下 $\Lambda_b \rightarrow \Lambda \gamma$ 的极化与重子的结构无关。他指出, B_d 和 B_s 介子的稀有轻子衰变如 $B_{(d,s)} \rightarrow \mu^+ \mu^-$ 和 $B_{(d,s)} \rightarrow \tau^+ \tau^-$ 的 CP 破坏,在标准模型里不可观察地小,在 CP 软破缺的 2HDM 和超对称模型里可以达到百分之几或几十,并指出这一观测量没有由于对低能强作用不够了解而造成的理论不确定性。他将中性 Higgs 玻色子的效应的研究从轻子和半轻子末态推广到强子末态。他指出,在超对称模型里 $\tan\beta$ 大时,在 Tevatron 上通过 $b g \rightarrow b H$ 道有可能发现超对称模型里的中性 Higgs 玻色子。本项研究的成果对于发现新物理或检验标准模型以及 B 物理有重要意义,有助于在大型加速器 LHC 上发现 Higgs 粒子和超对称粒子这一目标的实现,对有关实验有指导意义。