

热收缩化合物——负热膨胀性及成因^{*}

陈 骏 邓金侠 于然波 孙 策 胡澎浩 邢献然[†]

(北京科技大学物理化学系 北京 100083)

摘 要 文章综述了负热膨胀化合物、负热膨胀机理与应用等方面的进展. 负热膨胀是最近十多年来新兴的研究领域, 目前已经发现较多化合物具有负热膨胀性能, 它们广泛分布在类似 ZrW_2O_8 开放式框架结构化合物、磁性合金、反钙钛矿结构的 Mn_3AX 、 $PbTiO_3$ 基铁电化合物、纳米颗粒等领域. 在负热膨胀机理研究方面, 原子热振动机理研究相对充分, 成功地解释了一部分框架式结构化合物负热膨胀机理; 然而, 较多负热膨胀起源与非振动机理相关, 如: 物质磁性、铁电性、电子作用、纳米尺寸效应等. 文章最后从实际应用角度出发对未来负热膨胀材料研究进行了展望.

关键词 热学, 负热膨胀, 综述, 零膨胀, 磁性, 铁电性

Negative thermal expansion compounds and their mechanisms

CHEN Jun DENG Jin-Xia YU Ran-Bo SUN Ce HU Peng-Hao XING Xian-Ran[†]

(Department of Physical Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract A review is presented of recent progress in the field of negative thermal expansion (NTE), including compounds, mechanisms, and their possible applications. This is a new and promising research field that emerged in the last decade. So far, more and more compounds of many kinds have been found to exhibit NTE, including ZrW_2O_8 -like compounds with an open framework, magnetic alloys, anti-perovskite Mn_3AX , $PbTiO_3$ -based ferroelectric compounds, and nano-particles. The NTE mechanism with respect to atomic thermal vibration has been successfully applied to certain NTE compounds with an open framework. However, the mechanism for other NTE compounds is correlated to non-vibration effects, such as those caused by spontaneous magnetovolume effects, ferroelectric spontaneous polarization, electrons, and particle size. Finally, some suggestions are proposed for the improvement of future applications of NTE materials.

Keywords thermology, negative thermal expansion, review, zero thermal expansion, magnetism, ferroelectricity

“热胀冷缩”是绝大多数物质共同具有的一般热学性质, 然而一些化合物在某温度区间具有反常的“热缩冷胀”性质, 即负热膨胀(negative thermal expansion, NTE)效应, 这种具有负热膨胀效应的材料称为负热膨胀材料^[1-9]. 1996年, 具有各向同性负热膨胀性能的立方结构 ZrW_2O_8 被报道之后^[1], 负膨胀材料研究领域作为一个新兴交叉学科立刻引起了各国学者的广泛兴趣与重视, 该研究领域涉及到材料、化学、物理等诸多领域. 负热膨胀材料不仅广泛应用于结构材料中, 而且负热膨胀效应与功能材料物理属性具有很强的耦合效应, 如: 铁电、磁性、超导等^[10-14]. 研究负热膨胀材料与机理有利于开发

新型的结构材料与功能材料.

1 负热膨胀材料及应用

由于热膨胀行为在机械、电子、光学和结构材料等设计、制造及应用阶段具有重要的影响与作用, 是一种材料的普遍现象, 负热膨胀材料的出现为控制

^{*} 国家杰出青年科学基金(批准号: 50725415)、国家自然科学基金重点基金(批准号: 20731001)、国家自然科学基金青年基金(批准号: 50704003)资助项目

2009-12-28 收到

[†] 通讯联系人. Email: xing@ustb.edu.cn

材料热膨胀系数及温度范围提供了有效的途径,尤其在控制热膨胀系数匹配、零膨胀材料设计等方面起到重要的作用。

(1)热膨胀性能匹配. 可以将具有负热膨胀性能的材料与其他正膨胀材料复合后达到热膨胀系数调节的目的,进而解决由于热膨胀系数不匹配引起的热应力、疲劳断裂、微裂纹产生等问题. 人们使用的白色牙床填充复合材料需要与牙齿的热膨胀系数匹配. 研究表明,通常情况下,牙床填充材料的脱落主要起因于热膨胀系数的不匹配^[15]. 作为电子封装材料,金属基复合材料由于具备高热导率、低热膨胀系数、高强度等特点,是一类理想的电子封装材料. 负热膨胀材料与 Cu 或 Al 复合可以获得与半导体 Si、GaAs 相匹配的热膨胀系数,同时热导率损失较小^[16], Cu/ZrW₂O₈ 复合材料热膨胀系数为 $(4-5) \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ^[17], Cu 与具有负热膨胀 TiNi 记忆合金 $(-21 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C})$ 复合可得到较低的热膨胀系数 $(4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C})$ ^[18]. 在航天领域,返回式卫星头部由于受温度剧烈变化的影响,若隔热壳体和承力壳热膨胀系数不匹配,交变热应力使隔热壳体产生裂纹,将造成巨大的损失^[8,19];在飞行器装配过程中,由于热膨胀不匹配和热膨胀误差等问题,造成其叉耳接头和平面多孔对接部位及同一部件内一些不协调、不互换问题,在飞行器结构内,产生对使用安全性和寿命很有害的装配残余应力^[20]. 铁电、压电材料在多层陶瓷电容器(MLCCs)、薄膜、功能梯度材料等其他方面具有广泛的应用与研究价值. 这些材料制备或应用场合往往经历较宽的温度范围,因而如何解决热膨胀问题成了应用这些材料的关键. 例如,在利用具有热电性及正阻温度系数(PCTR)的材料时,使用温度范围变化很大,由于热膨胀系数的不匹配而导致材料的龟裂;在陶瓷材料及多层陶瓷电容器中,由于热膨胀系数不匹配,陶瓷材料一般在热应力下比较容易被破坏,抗热震性能较差^[10,11,21].

(2)热膨胀系数控制. 除利用负热膨胀材料控制材料总体热膨胀性能,以达到热膨胀系数匹配的目的之外,不同材质的热膨胀性能差异在微电子机械系统(MEMS)中具有重要的应用价值. 热驱动微执行器利用热膨胀差异特性实现能量转换,即热驱动,该驱动方式克服了静电驱动和磁驱动对距离有很大依赖的弱点,只要保证驱动结构获得一定热能,即可产生大的作用力^[22,23]. 可将负热膨胀材料引入到热驱动微执行器设计中,利用负热膨胀材料温度上升时引起的体积收缩,有效地控制位移量与方向,达到

简化结构设计与缩小体积的目的;通过控制负热膨胀材料电阻,控制发热量,进而控制位移量. 在电子或磁性薄膜制备过程中,薄膜的择优取向往往取决于薄膜与基体匹配情况,取得理想择优取向的薄膜是获得优良性能的关键^[24-26].

(3)零膨胀或低膨胀材料. 零膨胀材料外观尺寸受外界环境温度变化影响小,甚至为零,具有优异的抗热震性与尺寸精确性,在工业界具有很大的应用价值. 如著名的 Invar 合金($\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$)具有较低的热膨胀系数 $(2.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C})$,在 1897 年发现之后一直应用至今,发现者 Guillaume 也因此突出贡献获得了诺贝尔物理学奖^[27-29]. 目前,不仅在氧化物而且在合金等体系中发现了一些具有零膨胀特性的材料,如 $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP)型 NASICON $(-0.4-2.7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C})$ ^[30,31], 莫来石 $(4.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C})$, 锆英石 (ZrSiO_4 , $4.1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$), 堇青石 ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, $1.3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$), 钛酸铝 (Al_2TiO_5 , $1.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$), 石英玻璃, 钙钛矿结构的 PbTiO_3 基体化合物 ($\alpha_v = 0.83 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$), 普鲁士蓝结构的 $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ $(-1.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C})$ ^[32], $\text{Al}_{2x}(\text{HfMg})_{1-x}(\text{WO}_4)_3$ $(\pm 2.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C})$ ^[33], 反钙钛矿结构的 $\text{Mn}_3(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.4}\text{Mn}_{0.1})(\text{N}_{0.9}\text{C}_{0.1})$ $(0.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C})$ ^[34] 等. NZP 材料具有良好的高温力学性能,在隔热、保温、涂层、耐热变支撑、催化剂载体等方面有很好的应用;半透明的莫来石可用作高温窗口材料;锆英石砖广泛用于盛钢桶内衬、连铸及真空炉浇注料;堇青石用于炊具餐具、金属表面耐火涂层、激光反射镜、汽车尾气净化载体、汽轮机热交换载体等;微晶玻璃具有低热膨胀、耐高温、耐热冲击和透明性,可用于制造天文望远镜、炊具、高温热交换器、实验室加热器具等. 该类零膨胀或低膨胀材料可广泛地应用于耐火材料领域^[35]. 机械制造与精密仪器仪表行业关键零部件需要采用零膨胀材料,以减小温度场变化引起的零件形变,保证仪器加工精度,许多精密测量机与精密机床的关键部件采用热膨胀低的殷钢、铸铁、陶瓷等制造,如激光测量系统的基准测量架采用殷钢制造^[36]. 以负热膨胀材料作为衬底实现光纤光栅的温度补偿,使一定温度变化范围内光栅中心波长漂移变化大幅降低^[37,38]. 综上所述,负热膨胀材料不仅在结构支撑材料领域具有重要的价值,而且在功能材料设计方面具有重要的指导意义.

2 负热膨胀机理

固体材料热膨胀本质归结为点阵结构中的质点间平均距离随温度升高而增大,原子之间距离势能曲

线的非对称性为热膨胀本质. 在共价键晶体中, 引力项大, 位能曲线的对称性好, 显示较小的热膨胀; 在离子键晶体中, 原子间的力主要为库仑引力, 引力项较小, 因此热膨胀较大; 然而在金属键晶体当中, 由于键较弱, 势能曲线右侧曲线变平坦, 非对称性增大, 显示了大的热膨胀. 所以, 作用力强的键具有较深、较窄的势能曲线特点, 具备较低的热膨胀系数. 热膨胀系数 (thermal expansion coefficient, TEC) 定义如下:

$$\alpha_l = \frac{1}{l_0} \times \frac{\Delta l}{\Delta T}, \quad (1)$$

$$\alpha_v = \frac{1}{V_0} \times \frac{\Delta V}{\Delta T}, \quad (2)$$

式中 α_l, α_v 分别为线热膨胀系数、体热膨胀系数, ΔT 为温度的变化, $\Delta l, \Delta V$ 为相应的材料长度与体积的变化, l_0, V_0 为初始温度下材料的长度与体积. 对于各向同性的晶体, 线膨胀系数 α_l 与体热膨胀系数 α_v 之间具有 $\alpha_v = 3\alpha_l$ 的简单关系, 对于其他各向异性晶体, α_l 与 α_v 需要根据其晶系的特征来计算. 我们称物质的 α_v 在某段温度范围内小于零时为负热膨胀材料. 本文中未特殊说明情况的热膨胀系数为线热膨胀系数 (α_l).

在目前已发现的负热膨胀材料中, 如: $AM_2O_8, AM_2O_7, A_2M_4O_{15}, A(CN)_2, ABO_3, Mn_3AX$, 负热膨胀效应还无法用统一理论解释, 其中一些化合物与原子热振动模式密切相关, 另外一些化合物负热膨胀效应与其物理属性密切相关, 此外, 电子结构与纳米尺寸效应也是引起负热膨胀效应的重要起因, 有关负热膨胀机理归纳如下.

2.1 振动效应

振动效应是目前研究比较充分的负热膨胀机理之一, 包括 M_1-O-M_2 桥氧原子热运动机理、 $M-O$ 键振动模式及多面体耦合摆动机理, 该机理被广泛应用于具有开放式框架结构负热膨胀化合物中, 相对其他类型负热膨胀机理而言, 该机理研究较为充分^[2,3].

(1) 桥氧原子热运动机理 (声子模型). 该机理是具有二配位桥原子结构材料 (如硅酸盐类) 产生负热膨胀的主要原因 (见图 1). 在二配位的桥氧原子的热振动中, 如 M_1-O-M_2 (M_1 与 M_2 为金属原子, O 为桥氧原子), 纵向的热振动 (M_1 与 M_2 连线方向) 引起 M_1-M_2 间距增大, 产生正的热膨胀; 当由于 $M-O$ 之间形成强烈的共价键, $M-O$ 间距不变时, 横向的热振动 (垂直于 M_1 与 M_2 连线方向) 将

引起 M_1-M_2 间距缩短, 从而产生负热膨胀^[4,39-41]. 由于横向热振动比纵向热振动所需激活能低, 低温下易激发的横向热振动对负热膨胀起主导作用, 因此桥氧原子热运动是许多具有开放框架式结构负热膨胀材料的本质原因.

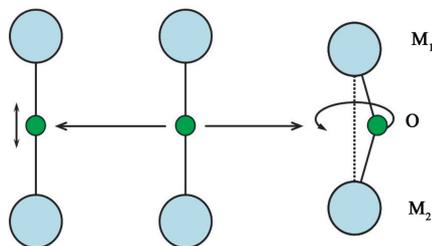


图 1 桥氧原子横向热振动模型^[3]

Grüneisen 关系式可进一步说明声子对热膨胀效应的影响, 热膨胀系数与热容之间的关系为^[2,3]

$$\alpha_v = \frac{\gamma C_v K}{V}, \quad (3)$$

其中 K 为等温压缩系数, C_v 为定容热容量, V 为体积, γ 为 Grüneisen 常数. γ 与声子模对应关系为

$$\gamma = \frac{-1}{2\omega^2} \frac{\partial \omega^2}{\partial s}, \quad (4)$$

ω 为声子模频率, s 为应变变量. 当体积缩小, 伴随着声子频率降低时, γ 为负值, 进而产生负热膨胀效应. 低能声子模型可以用来解释一些材料在低温时的负热膨胀行为, 如 $RbCl, Si, Ga, GaAs, CuCl$, 冰等^[3,42].

(2) $M-O$ 键振动模式. 该振动模式同样可以引发负热膨胀效应 (见图 2), 该振动模式为 $M-O$ 键特定方向上的振动^[2,5], 如硅酸盐中的 $Si-O$ 宏观键长随温度升高而收缩. 在 $M-O$ 键长固定不变情况下, 温度升高引起 O 在 $M-O$ 键长垂直方向的振动, 使宏观测量的键长缩短 (如 X 射线衍射结果), 产生负热膨胀. 在该振动模式下, 宏观所得 $M-O$ 键长始终小于真实键长. 这种振动模式与桥氧原子热振动模型具有类似之处, 但是实际上它们是两种不同类型的振动模式.

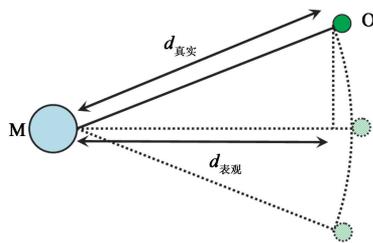


图 2 $M-O$ 键振动模式^[5]

(3) 刚性多面体耦合摆动 (RUMs). “声子模型”

可以解释横向热振动在低温下引起的负热膨胀,但某些具有骨架结构的材料,如负热膨材料 ZrW_2O_8 在较高的温度下表现出 NTE 效应,这可由刚性多面体耦合摆动(RUMs)解释^[43,48]. 刚性多面体耦合摆动模型首先由 Pryde 等研究者提出,用于解释 ZrV_2O_7 的负热膨胀性^[43]. 如图 3 所示,平面骨架结构由共顶角的具有刚性特征的多面体连接而成,氧原子占据多面体的顶角,金属阳离子(M)位于中心,八面体内 M—O 键具有很高的强度,使得多面体表现出刚性特征,随着温度变化不易变形. 相比之下多面体之间的键却十分“柔软”,M—O—M 的弯曲振动势能比单个多面体低 100 倍. 当温度升高时,刚性多面体发生旋转耦合,而多面体中化学键的键长和键角不发生改变(如图 3),使得八面体中心的金属原子之间的距离缩短,从而引起总体体积收缩,如 ZrW_2O_8 ^[45], $Lu_2W_3O_{12}$ ^[48], $Fe[Co(CN)_6]$ ^[32] 等. 从结构的角度来考虑,桥氧原子热振动模型及 RUMs 模型表现的负热膨胀材料具备一些必要条件,如:具有很强的共价键 M—O,具有低密度开放的框架结构等^[4,49]. 虽然 RUMs 在解释具有框架式部分负热膨胀材料时取得了一定进展,但是 RUMs 与一些实验结论和理论计算还存在一定出入. RUMs 模型假定 M—O—M 为线性链,然而负热膨胀化合物 ZrW_2O_8 和 ZrV_2O_7 中 M—O—M 较大程度偏离 180° ;随着温度升高,被假定具有刚性特征的多面体中 M—O 的键长伸长;RUMs 模型解释负热膨胀效应时只与低于 10meV 声子模有关,低温拉曼光谱显示高频光学声子对负热膨胀也有贡献^[50].

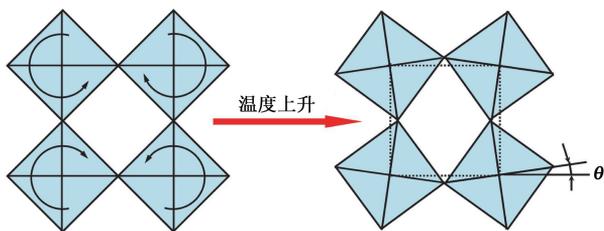


图 3 刚性多面体耦合摆动示意图^[4]

2.2 非振动效应

前面所述的声子模型与 RUMs 模型是建立在原子振动效应之上的,到目前为止,研究者发现具有负热膨胀行为的大部分材料不能用振动效应来解释,此时非振动机理是负热膨胀起因,如:铁电自发极化、磁性转变、电子作用、纳米尺寸效用等. 非振动效应往往在低温时对负热膨胀贡献比较大,但是对于某些负热膨胀化合物,非振动效应也会出现在高温阶段,比如一些具有磁性与铁电性的材料.

2.2.1 铁电自发极化

在铁电性化合物中,钙钛矿结构的 $PbTiO_3$ 从室温到居里温度($490^\circ C$)单胞体积发生剧烈的收缩,体现出强烈的负热膨胀行为^[10,51,52]. 作为铁电、压电、介电等功能材料, $PbTiO_3$ 在过去半个世纪中得到了广泛的关注与研究^[53,55],尤其作为压电材料的 PZT 是目前压电材料领域的主导者^[55]. 虽然早在 1950 年 $PbTiO_3$ 单胞体积随温度的变化关系就被报道^[51],但是其反常的负热膨胀效应却没有得到相应的深入研究. 2003 年,邢献然等研究者首次详细报道了 $PbTiO_3$ 的负热膨胀性能^[10],随后,又系统研究了 $PbTiO_3$ 基系列化合物负热膨胀性能控制、零膨胀材料设计以及负热膨胀机理^[56-61]. 研究表明,绝大部份替代组元削弱轴比(c/a),降低居里温度(T_C),削弱负热膨胀性,如 $(Pb_{1-x}A_x)TiO_3$ ($A = La, (La_{1/2}K_{1/2}), Sr, Ba$ 等);对于负热膨胀性能增强的体系,目前只在 $Pb_{1-x}Cd_xTiO_3$ (PCT)^[59], $PbTiO_3$ - $BiFeO_3$ (PTBF)^[60] 体系中发现负热膨胀增强效应. 在 $25-650^\circ C$ 之间,PTBF60 具有强烈的负热膨胀性 ($\bar{\alpha}_V = -3.92 \times 10^{-5}/^\circ C$),比 ZrW_2O_8 ($\bar{\alpha}_V = -2.67 \times 10^{-5}/^\circ C$) 负热膨胀性增强 50%,如此强烈的负热膨胀效应在氧化物中还是很少见的^[9,60]. 对 $PbTiO_3$ 基化合物研究表明,负热膨胀效应与轴比(c/a)以及居里温度(T_C)不存在一定的内在联系,比如在 $PbTiO_3$ - $Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ (PTBZT) 体系中,反常增强的轴比(c/a)却得到近零膨胀性能(如图 4 所示)^[57].

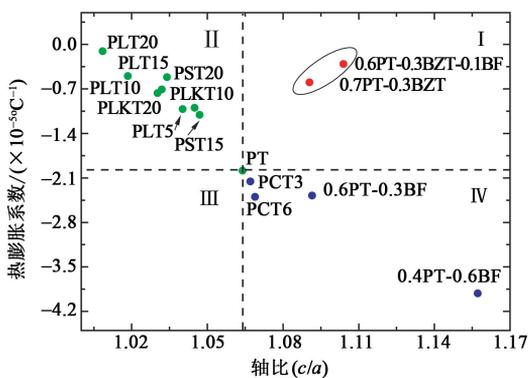


图 4 $PbTiO_3$ 基化合物热膨胀系数与轴比(c/a)关系(第 I 象限为反常体系^[57])

作为重要的铁电、压电、介电材料,热膨胀行为在材料制备与使用中具有重要的作用,低膨胀甚至零膨胀 $PbTiO_3$ 基体化合物有利于电子器件制造与使用. 目前已发现某些 $PbTiO_3$ 基体化合物具备低热膨胀或零膨胀特性,比如: $Pb_{1-x}La_xTiO_3$

($x=0.15$) 具有低膨胀特性 ($\bar{\alpha}_v = -5.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$), 但是温度范围较窄 ($25\text{--}220^\circ\text{C}$)^[56]. $\text{PbTiO}_3 - \text{BiMeO}_3$ (Me 为金属阳离子) 系列化合物在宽温度范围具有零膨胀特性, 如: $0.6\text{PT}-0.3\text{BZT}-0.1\text{BF}$ ($\bar{\alpha}_v = -3.1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, $\text{RT} \sim 500^\circ\text{C}$)^[57], $0.6\text{PT}-0.4\text{BMT}$ ($\bar{\alpha}_v = 0.83 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, $\text{RT} \sim 525^\circ\text{C}$)^[61].

PbTiO_3 的负热膨胀曾归结为相转变效应, 当温度接近居里温度 (T_c) 时, Ti-O 平均键长缩短导致体积上的收缩, 但是这种解释仅仅基于实验结论, 并没有给出任何物理起因^[3]. 最近研究发现, 拉曼光谱中与自发极化 (P_s) 位移具有直接关联作用的 $A_1(1\text{TO})$ 软模在不同负热膨胀体系中具有明显的温度依赖特性, 与轴比 (c/a) 变化趋势一致, 这表明 Pb-O 与 Ti-O 电子轨道杂化引起的 P_s 与 PbTiO_3 负热膨胀具有高度的内在联系^[57]. 随着温度的上升, P_s 降低削弱了点阵畸变 (对应于轴比 (c/a) 降低), 使单胞体积减小, 从而表现出负热膨胀效应, 所以 P_s 随温度降低程度的不同产生了不同强弱的负热膨胀效应. 在低膨胀化合物中, P_s 随温度变化缓慢, 然而对于负热膨胀增强的化合物, P_s 随温度变化显著. 这种机理的提出还需要从电子结构等角度进一步验证, 以期得到更为真实合理的解释.

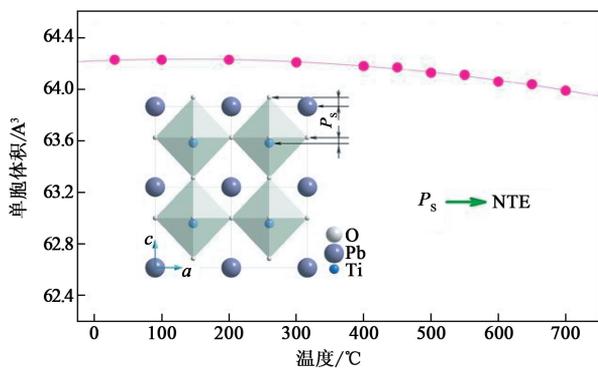


图 5 PbTiO_3 基化合物中的零膨胀与自发极化^[57]

2.2.2 磁性转变

对于某些铁磁性合金, 居里温度以上为正常热膨胀材料, 而居里温度以下, 出现反常的低膨胀特性. 这是由于在居里温度以下形成铁磁性, 随着合金饱和磁化强度的改变, 体积相应地发生变化, 这就是本征体积磁致伸缩效应^[62, 63]. 在磁性状态下, 决定热膨胀行为主要有两个因素: 一是磁有序随温度的变化, 特别是在居里点附近, 磁有序随温度升高而消失, 它导致化合物单胞体积随温度升高而下降, 即自发磁致伸缩; 二是声子对热膨胀的贡献, 即正常的热膨胀, 它导致化合物单胞体积随温度的升高而增加. 因此, 居里温度附近出现的负热膨胀是自发磁致伸

缩与声子综合的效果, 在一定温度范围内, 自发磁致伸缩导致单胞体积的收缩超过了声子的贡献 (如图 6 所示). 在存在正的自发磁致伸缩的化合物中, 如果磁有序随温度升高而下降, 则化合物在磁性状态下的热膨胀系数要小于非磁性状态下的热膨胀系数. 磁性转变引起体积收缩的一个著名例子就是具有零膨胀特性的 Invar 合金 ($\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$)^[27], 热膨胀系数在 -243° 以下为负值, 到 127° 温度范围内一直保持在 $2.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ^[64].

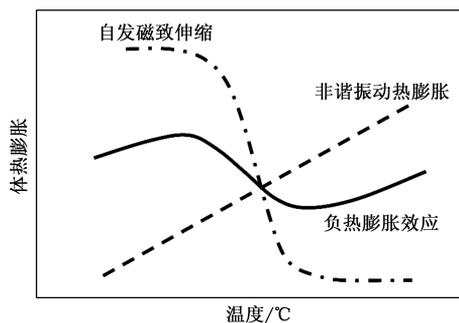


图 6 磁性化合物中自发磁致伸缩与非谐振动对负热膨胀贡献^[62]

目前关于磁性材料反常负热膨胀机理的研究主要有^[65]: (1) 1963 年 Weiss 对殷钢的零膨胀机理给出了第一个理论解释, 即 2γ 态模型, 这一模型相当直观, 但在定量方面与实验差距较大^[66]; (2) 1999 年, 美国 Sandia 国家实验室, 借助于局域自旋密度近似, 对殷钢的磁致伸缩成功地作出了第一原理计算, 结果表明, 即使在 $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ 这样的简单系统中, 也可能包含非共线排列、窘措、 Fe-Fe 关联与 Ni-Ni 关联差异等复杂因素^[12]; (3) 对稀土金属间化合物的磁致伸缩有晶体场近似的单离子理论计算方法^[67]. 这些理论还处在进一步发展之中.

在磁性材料中目前发现较多化合物具有负热膨胀性, 如反钙钛矿结构的 Mn_3AX ($\text{A} = \text{Ga}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Al}, \text{In}, \text{Sn}$ 等; $\text{X} = \text{C}, \text{N}$)^[13, 34, 62, 68], $\text{R}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x\text{C}_y$ ($\text{R} = \text{Th}, \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}$ 等; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Si}$ 等; $\text{X} = \text{B}, \text{C}, \text{N}$ 等)^[69], $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (R 为稀土元素), $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Ti}, \text{Mo}$ 等)^[70]、稀土钙钛矿锰氧化物 $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (R 为稀土元素, A 为碱土金属元素)^[71-73]. 以上列举的磁性负热膨胀材料, 与传统的 ZrW_2O_8 材料相比, 具有一类共同特点, 即电阻率低、合金化合物中热导率高等, 该特点有利于负热膨胀材料在结构材料中的应用. 最近发现的具有负热膨胀性反钙钛矿结构的 Mn_3AX , 除具有各向同性特点外, 还具有高热导率、高电导率 ($10^6 \Omega \cdot \text{cm}$)、高机械强度 (维氏硬度 400Hv , 杨氏模量 300GPa) 等

特点^[34], 这些特点是 ZrW_2O_8 无法比拟的. 但是 Mn_3AX 负热膨胀温度区间很窄, Mn_3AX ($X = Zn, Ga$) 体积几乎在几度范围完成了跳跃式变化(如图 7 所示). 适当元素替代虽可以拓宽温度范围, 但仍小于 $100^\circ C$ 范围, Mn_3AX 零膨胀材料的温度范围相对于其他零膨胀材料而言也很窄, 大约只有 $50^\circ C$ 温度范围^[13]. Mn_3AX 类型负热膨胀材料今后的一个研究重点应该是如何有效地拓展负热膨胀温度区间, 以适应负热膨胀性能调节的需要.

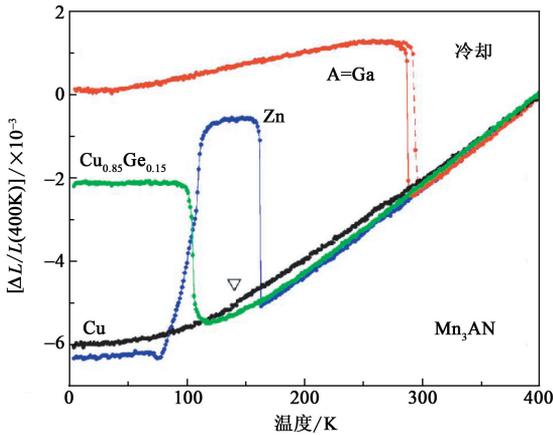


图 7 Mn_3AN ($A = Cu, Zn, Ga, Cu_{0.85}Ge_{0.15}$) 线性热膨胀曲线^[13]

2.2.3 电子作用

对于大多数负热膨胀化合物而言, 理解负热膨胀机理应从电子作用着手, 导电电子、电子价态转变等作用将引起热膨胀的反常, 上节提及的铁电化合物以及磁性化合物中的负热膨胀效应, 归根结底是由于其独特电子结构引起电子轨道杂化与磁性, 进而产生负热膨胀. 在一些超导化合物中, 居里温度附近也观测到负热膨胀效应, 如: $Mg_{1-x}Al_xB_2$ 体系在相转变 ($-231^\circ C$) 产生负热膨胀^[14], 超导钇铜氧化物 ($RuSr_2Nd_{0.9}Y_{0.2}Ce_{0.9}Cu_2O_{10}$) 在 $-133^\circ C$ 温度以下具有负热膨胀效应^[74].

对于未充满金属顶端的电子激发(金属中不提“导带”, 用费米面描述其电子态), 熵和热容与温度变化成线性关系, 尤其在低温段, 这种效益更为显著^[4]. 对于自由电子模型, 相应的 Grüneisen 参数 $\gamma^e = 2/3$, 除金属 Sr 外 ($\gamma^e = -4.4$), 大多数金属中电子激发效应对热膨胀的贡献为正^[75]. 对于各向异性金属来说, 电子效应比较复杂. 在过渡族金属中, 除反铁磁金属 Cr ($\gamma^e = -9.3$) 与 Mn ($\gamma^e = -6.6$) 具有负的 γ^e , 其他金属具有正的 γ^e ^[5]. 镧系与铜系金属的 γ^e 一般为负值, 这些金属通常具有非立方结构、磁有序、核自旋以及其他的一些效应, 给低温分

析带来很大的困难. 对于多晶的 La, Ce, Pr, Sm, Nd 以及 Yb, 电子在能带之间的转移(如 Ce 中的 4f 与 5d)引起体积的变化^[76].

Papagelis 等观察到 $Sm_{2.72}C_{60}$ 在 -268.7 — $-241^\circ C$ 温度范围内具有很强的负热膨胀效应, 约为 ZrW_2O_8 的 40 倍^[77]; 在高于相转变温度时, 热膨胀变化与其他金属插入富勒烯盐一致, 负热膨胀被认为是由不同电子态引起的, 相关介绍可以参阅“混合价态”以及“价态波动”方面的文章^[77,78]. Sm 的电子结构具有 $4f^6d^0$ 与 $4f^6d^1$ 两种状态, 当 d 轨道被占满时, 离子半径显著减小; 随着温度的变化, 电子状态从 $4f^6d^0$ 过渡到 $4f^6d^1$, 引起单胞体积的收缩. 这种电子态的改变导致 YbCuAl ($-213^\circ C$ 以下)^[63] 与 $Sm_{0.75}Y_{0.25}S$ (-268.8 — $77^\circ C$)^[79] 的负热膨胀性, 以及金属材料 YbGaGe (-173 — $25^\circ C$) 的零膨胀特性. 当温度升高时, YbGaGe 中电子从 Yb4f 激发到 Ga4p, Yb 价态从 +2 逐渐转变到 +3, Yb 原子体积的缩小, 从而引起零膨胀特性^[80]. 然而, 随后的一些研究表明, YbGaGe 具有与 Cu 类似的正热膨胀性质^[81], 零膨胀特性无法重复, YbGaGe 的热膨胀本质需要进一步研究.

2.2.4 界面与纳米尺寸效应

界面结构与纳米颗粒在磁性、弹性、键合等方面与块体材料往往有很大的区别. 一般情况下, 表面原子由于键的断裂, 具有比体内原子低的配位数, 从而导致热膨胀性能的改变. 即使在电子结构并没有明显改变的情况下, 纳米颗粒的“张力效应”也会影响热膨胀行为. 静态表面结构研究表明, 在纳米颗粒表面存在多层弛豫层(也可能是重构), 但是它们热膨胀的机理还没有完全弄清楚, 关于纳米颗粒的热膨胀研究还处在起步阶段^[9,4].

目前, 已对金属纳米颗粒低指数面的热膨胀进行了理论与实验的研究, 表明表面弛豫与重构对表面的声子产生了重要的影响. 实验^[82,84] 与理论计算^[83, 85, 86] 显示, Al(110), Mg($10\bar{1}0$) 和 Be($10\bar{1}0$) 中最外两层原子层之间的距离随着温度的上升而降低, 而对于密排面来说, 如 Mg(0001) 面, 所有外层间距均随着温度上升而膨胀, 外表面的平行方向都表现出与体材料一致的正常热膨胀效应. 在金属纳米颗粒中, 垂直于外表面方向上明显的热收缩一般只出现在相对“开放”的低原子序数晶面. Li 等^[87] 报道, 立方 Au 纳米颗粒 (4nm) 在 -148 — $177^\circ C$ 温度范围内表现为负热膨胀, 线性热膨胀系数为 $-2.5 \times 10^{-5} / ^\circ C$, 在 $-148^\circ C$ 时发生正膨胀向负膨胀

转变,同时观测到反常变化的磁性与热熔,而此时结构并未变化,这种反常行为可能与价态电子有关.利用经典的分子动力学模拟单个 C_{60} 分子与碳纳米管,也表明存在收缩效应^[88]. C_{60} 直径方向上的线性热膨胀系数在 -133°C 以下为负,线性热膨胀系数为 $-4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$;在 527°C 以下,碳纳米管的直径与长度方向上表现出负热膨胀行为,线性热膨胀系数的量级在 $10^{-5}/^{\circ}\text{C}$. 在磁性纳米粒子中也同样观测到负热膨胀效应,如 CuO , MnF_2 , 它们的本征体积磁致伸缩效应与纳米尺寸效应对负热膨胀产生复杂的影响^[89].

3 结论与展望

负热膨胀化合物是近年来兴起的一门交叉学科,目前已发现较多的化合物具有负热膨胀效应,例如,具有类似 ZrW_2O_8 开放式框架结构化合物、磁性化合物(Invar 合金、反钙钛矿结构的 Mn_3AX)、铁电化合物(PbTiO_3 基化合物)、超导化合物(MgB_2)、纳米颗粒(Au)等.研究负热膨胀不仅要考虑宏观晶体结构特征,还需考虑电子结构、物理性能、尺寸效应等因素.由于负热膨胀在诸多方面具有巨大的应用价值,负热膨胀材料的研究还处在起步阶段,新型负热膨胀材料开发与机理研究将促进负热膨胀研究的发展.在实际应用中,还需克服目前已发现的一些负热膨胀化合物存在的不足之处,例如, ZrW_2O_8 高温易于分解制约制备性质优越的复合材料,如何拓宽反钙钛矿结构的 Mn_3AX 负热膨胀温度范围? 如何降低其他低膨胀材料各向异性带来的影响? 如何在降低性能前提条件下调节功能材料热膨胀性能? 诸如此类关键问题的解决将使负热膨胀现象的研究更为广泛和深入.

参考文献

[1] Mary T A, Evans J S O, Vogt T *et al.* Science, 1996, 272: 90
 [2] Miller W, Smith C W, Mackenzie D S *et al.* J. Mater. Sci., 2009, 44:5441
 [3] John S O E. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, 3317
 [4] Sleight A W. Endeavour, 1995, 19:64
 [5] Barrera G D, Bruno J A O, Barron T H K *et al.* J. Phys.: Condens. Matter. 2005, 17:R217
 [6] 邢献然. 北京科技大学学报, 2000, 22(1): 56[Xing X R. J. Univ. Sci. Tech. Beijing, 2000, 22(1):56 (in Chinese)]
 [7] 赵新华. 化学通报, 1998, (11): 19[Zhao X H. Huaxue Tongbao (Chemistry), 1998, (11):19 (in Chinese)]

[8] 王聪, 王天民, 沈容等. 物理, 2001, 30:772[Wang C, Wang T M, Shen R *et al.* Wuli (Physics), 2001, 30:772 (in Chinese)]
 [9] 严学华, 李炳云, Riedel Ralf 等. 硅酸盐学报, 2009, 37:653 [Yan X H, Li B Y, Riedel R *et al.* J. Chinese Ceram. Soc., 2009, 37:653]
 [10] Xing X R, Deng J X, Chen J *et al.* Rare Metals, 2003, 22 (4):294
 [11] 陈骏. 钛酸铅基化合物晶体结构及其负热膨胀性, 学位论文, 2007 年
 [12] Schilfgaarde M, Abrikosov I A, Johansson B. Nature, 1999, 400:46
 [13] Takenaka K, Takagi H. Appl. Phys. Lett., 2005, 87:261902
 [14] Palmisano V, Agrestini S, Campi G *et al.* J. Supercond. Nov. Magn., 2005, 18:737
 [15] Versluis A, Douglas W H, Sakaguchi R L. Dent. Mater., 1996, 12:290
 [16] 蔡辉, 王亚平, 宋晓平等. 材料导报, 2009, 23(8):24[Cai H, Wang Y P, Song S P *et al.* Cailiao Daobao (Mater. Rev.), 2009, 23(8):24 (in Chinese)]
 [17] 罗丰华, 陶玉强, 戴恩斌等. 材料导报, 2005, 19(11):73[Luo F H, Tao Y Q, Dai E P *et al.* Cailiao Daobao (Mater. Rev.), 2005, 19(11):73 (in Chinese)]
 [18] Li J F, Zheng Z Q, Li X W *et al.* Mater. Design., 2009, 30: 314
 [19] 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 Defense Industry Press, 1999. 128 (in Chinese)]
 [20] 刘忠梁. 航空制造技术, 2001, (1): 57[Liu Z L. Manufacture Technology of Astronautics, 2001, (1):57 (in Chinese)]
 [21] Bowen C R, Lopez-Prieto M, Mahon S *et al.* Scr. Mater., 2000, 42:813
 [22] 匡一宁, 黄庆安. 电子器件, 1999, 22(3): 162 [Kuang Y N, Huang A Q. J. Electron Devices, 1999, 22 (3): 162 (in Chinese)]
 [23] Yamagata Y, Higuchi T, akamura N N *et al.* A Micro Mobile Mechanism Using Thermal Expansion And Its Theoretical Analysis, IEEE Micro-Electro-Mechanical System Workshop, 1994. 142
 [24] Fujii S, Tomozawa A, Fujii E *et al.* Appl. Phys. Lett., 1994, 65:1463
 [25] Srikant V, Tarsa E J, Clarke D R *et al.* J. Appl. Phys., 1995, 77:1517
 [26] Ogawa T, Senda A, Kasanami T. Jpn. J. Appl. Phys., 1991, 30 (9B):2145
 [27] Guillaume C E. C. R. Acad. Sci., 1897, 125:235
 [28] Mohn P. Nature, 999, 400:118
 [29] Shiga M. Curr. Opin. Solid ST. M. 1996, 1:340
 [30] Roy R, Agrawal D K, McKinsty H A. Annu. Rev. Mater. Sci., 1989, 19:59
 [31] Breval D, Grawal D K A. Brit. Ceram. T., 1995, 94: 27

- [32] Margadonna S, Prassides K, Fitch A N. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126:15390
- [33] Suzuki T, Omote A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, 89:691
- [34] Takenaka K, Takagi H. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94:131904
- [35] 张彪. 宝钢技术, 1996, (1):59 [Zhang B. *Baogang Tech.*, 1996, (1):59 (in Chinese)]
- [36] 袁哲俊, 王先逵. 精密和超精密加工技术. 北京:机械工业出版社, 2002. 103
- [37] Sakamoto A, Matano T, Takeuchi H. *IEICE Trans. Electron.*, 2000, E83-C:1441
- [38] 黄勇林, 李杰, 开桂云等. 光学学报, 2000, 23:677 [Huang Y L, Li J, Kai G Y *et al.* *Acta Optica Sinica*, 2000, 23:677 (in Chinese)]
- [39] Hochella M F Jr., Brown G E Jr. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986, 69(1):13
- [40] Downs R T, Gibbs G V, Bbartelmehs K L *et al.* *Am. Mineral.*, 1997, 77:751
- [41] Welche P R L, Heine V, Dove M T. *Phys. Chem. Miner.*, 1998, 26:63
- [42] Tanaka H. *J. Chem. Phys.*, 1998, 108:4887
- [43] Pryde A K A, Hammonds K D, Dove M T *et al.* *J. Phys. Condens Matter.* 1996, 8:10973
- [44] Ravindran T R, Arora A K, Mary T A. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 84:3879
- [45] Pryde A K A, Hammonds K D, Dove M T *et al.* *Phase Trans.*, 1997, 61:141
- [46] Tucker M G, Goodwin A L, Dove M T *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95:255501
- [47] Tao J Z, Sleight A W. *J. Solid State Chem.*, 2003, 173:442
- [48] Forster P M, Yokochi A, Sleight A W. *J. Solid State Chem.*, 1998, 140:157
- [49] Giddy A P, Dove M T, Pawley G S *et al.* *Acta Crystallogr. A*, 1993, 49:697
- [50] Ravindran T R, Arora A K. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 86:4977
- [51] Shirane G, Hoshino S, Suzuki K. *Phys. Rev.*, 1950, 80:1105
- [52] Kobayashi J, Uesu Y, Sakemi Y. *Phys. Rev. B*, 1983, 28:3866
- [53] Bokov A A, Ye Z G. *J. Mater. Sci.*, 2006, 41:31
- [54] Messing G L, Trolrier-McKinstry S, Sabolsky E M *et al.* *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 2004, 29:45
- [55] Haertling G H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, 82:797
- [56] Chen J, Xing X R, Yu R B *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, 88:1356
- [57] Chen J, Xing X R, Sun C *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130:1144
- [58] Chen J, Xing X R, Deng J X *et al.* *J. Alloy Comp.*, 2004, 372:259
- [59] Chen J, Xing X R, Yu R B *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87:231915
- [60] Chen J, Xing X R, Yu R B *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89:101914
- [61] Hu P H, Chen J, Sun X Y *et al.* *J. Mater. Chem.*, 2009, 19:1648
- [62] 温永春, 王聪, 孙莹. 物理, 2007, 36:720 [Wen Y C, Wang C, Sun Y. *Wuli (Physics)*, 2007, 36(9):720 (in Chinese)]
- [63] Mattens W C M, Hölscher H, Tuin G J M *et al.* *J. Magn. Magn. Mater.*, 1980, 15-18:982
- [64] Collocott S J, White G K. *Cryogenics*, 1986, 26:402
- [65] 郝延明, 赵森, 傅斌等. 物理学报, 2006, 55:4906 [Zhao H M, Zhao T, Fu B *et al.* *Acta Physica Sinica*, 2006, 55:4906 (in Chinese)]
- [66] Buschow K H J. *Mater. Sci. Tech. Weinheim, Federal Republic of Germany: VHC*, 1994. 463
- [67] Cheng Z H, Shen B G, Yan Q W *et al.* *Phys. Rev. B*, 1998, 57:14229
- [68] Sun Y, Wang C. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91:231913
- [69] Hao Y M, Zhao M, Zhou Y *et al.* *Scr. Mater.*, 2005, 53:357
- [70] Du H L, Cheng B P, Han J Z *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2005, 97:10A505
- [71] Demin R V, Koroleva L I, Balbashov A M. *Phys. Lett. A*, 1997, 231:279
- [72] Marquina C, Ibarra M R, Abramovich A I *et al.* *J. Magn. Magn. Mater.*, 2001, 226-230:999
- [73] Demin R, Koroleva L, Szymczak R *et al.* *Phys. Lett. A*, 2002, 296:139
- [74] Mclaughlin A C, Sher F, Attfield J P. 2005, 436:829
- [75] White G K. *J. Phys. F, Met. Phys.*, 1972, 2:865
- [76] Barron T H K, White G K. *Heat capacity and thermal expansion at low temperatures.* New York: Kluwer, 1999
- [77] Papagelis K, Margadonna S, Prassides K *et al.* *Nature*, 2003, 425:599
- [78] Sleight A. *Nature*, 2003, 425:674
- [79] Mook H, Holtzberg F. *Valence fluctuations in solids. International Conference on Valence Fluctuations in Solids, Amsterdam; North-Holland*, 1981. 113
- [80] Salvador J R, Guo F, Hogan T *et al.* *Nature*, 2003, 425:702
- [81] Janssen Y, Changa S, Choa B K *et al.* *J. Alloys Comp.*, 2005, 389:10
- [82] Mikkelsen A, Jiruse J, Adams D L. *Phys. Rev. B*, 1999, 60:7796
- [83] Ismail, Plummer E W, Lazzeri M *et al.* 2001, *Phys. Rev. B*, 63:233401
- [84] Ismail, Hofmann Ph, Baddorf A P *et al.* *Phys. Rev. B*, 2002, 66:245414
- [85] Marzari N, Vanderbilt D, De Vita A *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82:3296
- [86] Lazzeri M, De Gironcoli S. *Phys. Rev. B*, 2002, 65:245402
- [87] Li W H, Wu S Y, Yang C C *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 89:135504
- [88] Kwon Y K, Berber S, Tomanek D. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92:15901
- [89] Zheng X G, Kubozono H, Yamada H *et al.* *Nature Nano*, 2008, 3:724