

特约专栏

反常热膨胀功能材料的研究进展

王 聪, 孙 莹, 王 蕾, 王天民

(北京航空航天大学物理学院, 凝聚态物理与材料物理研究中心, 北京 100191)

摘 要: 固体材料通常会随温度变化产生膨胀或收缩行为, 然而, 材料的热胀冷缩会降低精密部件的结构稳定性和安全可靠, 甚至破坏材料的功能特性。在光学仪器、微电子器件、航空航天等高新技术领域, 我们迫切需要形状和尺寸不随温度变化的材料, 以保证其构件具有高的尺寸稳定性、精密性和长的使用寿命, 而低(近零)热膨胀材料的微观尺寸随温度变化近似保持不变, 可以在特定温度区域内保持体积既不膨胀也不收缩, 负膨胀材料则是一种具有“热缩冷胀”性能的材料, 因此此类材料的研究日益受到重视。概述了反常(负或近零)热膨胀材料的研究与发展历程, 主要针对目前国内外研究较多的几类负热膨胀体系的研究工作做了论述, 并探讨了该研究领域仍存在的问题以及未来可能的发展方向。

关键词: 反常负热膨胀; 功能材料; 膨胀系数; $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{N}$

中图分类号: O7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)07-0497-06

Progress on Abnormal Thermal Expansion Materials

WANG Cong, SUN Ying, WANG Lei, WANG Tianmin

(Center for Condensed Matter and Materials Physics, Department of Physics, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Solid materials usually show expansion or contraction behavior in response to changes in temperature. However, thermal expansion behavior always reduces the stability and safe reliability of precision parts, and even destroys the functional features of the materials. In the fields of optical instruments, microelectronic devices, aerospace and others, we desperately need the materials for which the shape and size keep unchanged with temperature, in order to ensure high dimensional stability, precision and long service life. The low or near zero thermal expansion materials have the performance that their microstructure size can change hardly with temperature and they can keep the volume either thermal dilation or cool shrink in the area of specific temperature, the negative thermal expansion materials have the performance of thermal shrink and cool dilation. Therefore, the research on the abnormal thermal expansion materials has attracted more and more attention. This paper outlines the research and development of abnormal (negative or near zero) thermal expansion materials, especially, focusing on several popular classes in this system. We further discussed the existent problems and the direction of future development in this research field.

Key words: abnormal thermal expansion; functional materials; expansion coefficient; $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{N}$

1 前 言

零膨胀、近零膨胀和负膨胀材料是当前材料科学研究的热点之一^[1-3]。所谓“零(近零)膨胀”指的是材料的微观尺寸随温度变化近似保持不变, 在特定的温区内体积既不膨胀也不收缩; 所谓“负膨胀材料”则指具有“热缩冷胀”性能的材料。该材料与正膨胀材料通过结构与界面的合理设计, 可以合成复合材料, 使得

基体材料的热膨胀系数从负值、零到正值的变化, 更广义地将这类材料统称为可控热膨胀系数的功能材料^[4-6]。随着科技的发展, 零膨胀功能材料广泛应用于航空航天、半导体器件、电子线路元件和光学元件、封装材料、精密仪器、半导体支撑板、光学镜面支撑材料、热障涂层、热匹配界面复合材料、热梯度复合材料、建筑材料等领域; 在微电子器件、光信息传播器件、计算机芯片、电路印刷版、光纤通讯领域也都有极大的需求, 特别是在登月及其它深空探测的航天工程中, 由于太空环境温度变化很大, 卫星、航天器等空间设备上要求用具有近零热膨胀系数的复合材料来制造尺寸稳定的结构。零膨胀材料对飞机、卫星、卫星定位与导航、高精度设备、计量和精密仪器

收稿日期: 2015-05-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51172012, 51472017)

第一作者: 王 聪, 男, 1966年生, 教授, Email: congwang@buaa.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.07.01

的构件都非常重要,如导航、定向陀螺仪、航天器精密仪器仪表、月球车关键部件材料等。因此,功能材料热膨胀系数的“剪裁”设计与调控在许多领域都具有十分重要的应用价值^[7-9]。

材料的热膨胀性能可以用体膨胀系数 α_V (或线膨胀系数 α_L) 表示,其定义为:

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = K \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = K \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

$$K = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

其中, S 是熵, K 是等温压缩系数, P 、 V 、 T 分别是材料的压强、体积与温度。

热膨胀行为有各向同性和各向异性之分,并需明确其发生的温度范围。对于“低膨胀材料”,其热膨胀系数一般指 α_V 小于 $3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; 在 10^{-7} K^{-1} 量级一般称为“近零膨胀”。正常热膨胀材料具有“热胀冷缩”的属性,是由于原子作用势具有不对称特征而产生的非谐运动所致^[10]。

目前,低(近零)热膨胀材料的设计合成,主要有两种途径:其一是将具有正的热膨胀系数和负的热膨胀系数的材料复合,通过调整体积比例和界面匹配,获得低(近零)膨胀的复合材料;其二是在单一化合物中,通过元素掺杂或替代,调控其热膨胀系数,最终获得具有低(近零)膨胀性能的材料。因此,负热膨胀材料的研究对低(近零)热膨胀材料的开发至关重要。根据目前已经发现的负热膨胀材料,可以将其负热膨胀机理归纳为两大类:振动效应和非振动效应。振动效应,即晶格振动的影响,该机理主要应用于具有开放式框架结构的负热膨胀化合物中。由于振动模式的不同,振动效应的影响又可以分为 3 类:① 桥氧原子的横向运动,② A-B 键的天平振动模式,③ 模式刚性多面体的耦合转动。非振动效应是指除振动效应以外,引起负热膨胀的机理,目前已经发现很多材料的负热膨胀性质与磁相变、铁电自发极化、多铁性、电子结构转变、纳米尺寸效应等密切相关。另外,通过调控,可使这些因素产生的负热膨胀行为与晶格非简谐振动引起的正热膨胀相互抵消,产生低或近零热膨胀现象。

2 负热膨胀材料国内外研究现状

负热膨胀材料的研究是近些年来材料科学中新兴的领域,但其实早在 20 世纪初期,人们就已经开始了对负热膨胀材料的认识与研究。1935 年, Bössem 等在实验中发现了热膨胀系数很小的 β -方石英^[11]。1948 年, Hummel 发现 β -锂霞石与 β -锂辉石的结晶聚集体随温度的升高,呈现出体积缩小的现象^[12]。1950

年, Shirane 等首先用变温 X 射线发现 PbTiO_3 在铁电相转变时发生了体积的收缩^[13]。1963 年, Weiss 等发现因瓦合金,即铁镍合金 (Fe-Ni Alloys), 在一定的温度范围内表现出近零膨胀现象^[14], 后来的研究表明, 在 FeCo 、 FePd 、 FePt 、 FeC 等合金中均能观察到类似的反常热膨胀行为^[15-17]。

经过不断研究,科学家们又陆续报道了各种低热膨胀材料以及负热膨胀材料,但是负热膨胀材料的种类仍然非常有限,并且负热膨胀行为的温度区间较低,很难被直接投入应用。20 世纪 90 年代开始,负热膨胀材料的研究有了较快的发展。1995 年,美国俄勒冈州立大学的 Sleight 等科学家发现 $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$ 系列材料具有较大的负热膨胀行为,并且某些成份的固溶体负热膨胀温度可以高达 800°C ^[18]。1996 年,该课题组又发现 ZrW_2O_8 从 0.3 K 到 1 050 K 表现出各向同性的负热膨胀行为(见图 1), 该发现被当年的《科学》杂志评为 100 项重大发现之一^[19]。1997 年, Sleight 研究组又报道了以 $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ (A 为三价过渡金属, M 为 Mo 或 W) 为化学通式的负热膨胀材料系列, 和以 AV_2O_7 为通式的钒酸盐系列的负热膨胀材料^[20]。1999 年, 英国圣·安德鲁斯大学的 Woodcock 等人通过中子衍射实验报道了菱沸石在 293 K 到 873 K 温度范围内的负热膨胀性能^[21]。2003 年, 美国密西根州立大学的 Salvador 等在杂志 *Nature* 上发表了关于金属间化合物 YbGaGe 中发现零膨胀现象的报道, 并引起轰动, 温度范围在 100 ~ 400 K 之间, 该材料的零膨胀现象被认为是来自于电子价态转变而非晶体结构几何形态变化^[22], 但遗憾的是, 这一结果一直不能被重复。

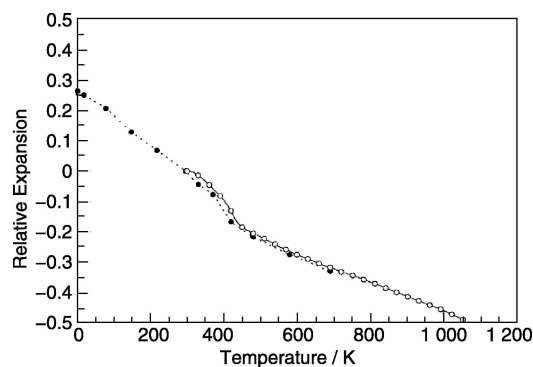


图 1 ZrW_2O_8 的相对膨胀百分比随温度变化^[19]

Fig. 1 Plot of relative expansion percentage versus temperature for ZrW_2O_8 ^[19]

氧化物系列负热膨胀材料, 如 AM_2O_8 ($A = \text{Zr}, \text{Hf}; M = \text{W}, \text{Mo}$), $\text{A}_2(\text{MO}_4)_3$ ($A = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}$ 等; $M = \text{W}, \text{Mo}$), A_2O ($A = \text{Cu}, \text{Ag}$), AMO_5 , ($A = \text{Nb}, \text{Ta}$ 等; $M =$

P, V 等), PbTiO_3 等, 其材料结构与物性的探讨是重要的研究领域。其典型材料, 如立方晶体结构 ZrW_2O_8 具有各向同性的负热膨胀效应, 负膨胀系数可以达到 $-8.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 与一般热膨胀陶瓷材料如 Al_2O_3 的正膨胀系数 ($\alpha = 9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 有相同的数量级, 这一系列优良的性质为其广泛应用奠定了坚实的基础^[23]。在国内, 北京师范大学的赵新华等长期进行 $\text{ZrW}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_8$ 材料的合成与负热膨胀性能研究^[24]。郑州大学的梁二军、昆明举等在氧化物负热膨胀材料的合成以及性能中做了大量工作^[25-26]。该课题组在此专刊中发表了题为“新型负热膨胀材料 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 的制备及热膨胀性能研究”的文章, 报道了 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 化合物的热膨胀性能。江苏大学的程晓农、严学华等主要从事基于这类负热膨胀材料的复合设计与调控^[27-28]。北京科技大学邢献然、陈骏等一直从事钽酸铅基钙钛矿化合物的负热膨胀研究, 发现了多个负热膨胀增强体系, 实现了热膨胀系数的可控制备, 提出铁电热致收缩的概念与机理^[29-30]。

然而由于陶瓷材料的脆性, 难以加工、不导电、比重太等原因, 在某些应用领域受到很大限制, 尤其是与金属材料的复合导致的基体材料氧化, 以及太空条件下应用的高要求(要求轻质、导热、导电、抗冲击等)使这种材料在某些特定领域的应用十分困难。2005 年, Goodwin 发现了具有显著负热膨胀性能的氰化物 $\text{Cd}(\text{CN})_2$ ($\alpha_t = -20.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 和 $\text{Zn}(\text{CN})_2$ ($\alpha_t = -16.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 它们的负热膨胀性能几乎是典型材料 ZrW_2O_8 的两倍^[31]。2006 年, Chapman 报道了普鲁士蓝结构 $\text{MPt}(\text{CN})_6$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$) 中负热膨胀行为对成份的依赖性^[32]。

日本理化研究所和科学技术振兴机构(JST)2005 年首次报道在锰氮化合物 Mn_3XN ($X = \text{Zn}, \text{Ga}, \text{Cu}$) 系列材料中通过掺杂锗(Ge)替代 X 发现了优异的负热膨胀特性^[33]。该材料晶体结构称为“反钙钛矿”或金属钙钛矿结构。该材料体系在一定温度范围内伴随着磁相变呈现出负热膨胀效应, 通过元素掺杂和制备工艺调控, 其热膨胀系数和响应温度范围可调、可控, 进而实现室温附近的零膨胀效应。由于其结构属立方晶胞, 其热膨胀效应为各向同性的。另外, 该系列材料还表现出良好的高导电和高导热等金属特性, 并具有与铁和铝等金属材料匹敌的机械强度。据报道, $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ 材料的硬度可达 620 HV, 与不锈钢材料相当, 杨氏模量为 320 GPa, 比陶瓷类低膨胀材料高近百倍^[34]。该类材料的合成工艺简单, 无污染, 原材料价格低廉, 具有良好的环保性, 因

此引起学术界的高度重视。通过改变其组成元素不但对这一材料的负热膨胀系数大小可以进行控制, 甚至有可能实现零膨胀, 并且可将发生负热膨胀行为的响应温度范围进行较大幅度的调整, 这为实际应用提供了极大的可能性。尤其是, 这种近零膨胀效应不是通过正、负膨胀材料的复合实现的, 而是通过结构调制在单相中实现的, 不存在复合材料可能存在的应力匹配不均、裂纹等现象, 因此, 作为零膨胀或反常热膨胀材料, 它们具有独特的应用优势。

中国科学院理化技术研究所的李来风、黄荣进等研究了 Mn_3CuN 基反钙钛矿化合物的负热膨胀性能^[35-36], 研究发现在 Cu 位置掺杂 Si, Ni 等元素, 同样可起到展宽响应温区的作用。如 $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.6}\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N}$ 样品在负热膨胀温区 ($90 \text{ K} \leq T \leq 190 \text{ K}$) 内, 热膨胀系数为 $-16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; 随着 Si 元素的增加, 其热膨胀系数可降低到 $-1.65 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。该课题组在此专刊中发表了题为“Si 掺杂对 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{N}$ 的负热膨胀和磁性能的影响”的文章, 很好地探讨了 Si 掺杂对 Mn_3ZnN 基化合物热膨胀性能的影响。北京工业大学的宋晓燕等研究了反钙钛矿化合物热膨胀性能的纳米尺寸效应, 并获得较宽温区的近零热膨胀性质^[37-38], 他们发现超细纳米晶反钙钛矿结构锰氮化合物块体在 12 ~ 230 K 的超宽温度范围内表现出优异的零膨胀性能, 其热膨胀系数低至 $1.18 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ 。中国科学院合肥物质科学研究院固体物理研究所的孙玉平、童鹏等对 $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$ 化合物负热膨胀机理进行了研究^[39]。该课题组在此专刊中发表了题为“反钙钛矿结构化合物 $\text{Ga}_{1-x}\text{N}_{0.8}\text{Mn}_{3+x}$ ($0 < x \leq 0.3$) 的制备及负热膨胀研究”的文章, 很好地探讨了元素掺杂对 Mn_3GaN 化合物热膨胀性能的影响。中国原子能研究院武梅梅等对 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 系列以及 Mn_3NiN 反钙钛矿化合物的负热膨胀性能进行了研究^[34]。江苏大学严学华等目前也开展了反钙钛矿化合物负热膨胀性能的研究, 并在此专刊中发表了“反钙钛矿锰氮化合物 Mn_3AN 负热膨胀材料研究进展”的综述文章。中国科学技术大学的潘必才等围绕着 Mn_3XN 的负热膨胀机理开展了第一性原理计算的研究^[40-41]。另一方面, 本文作者所在的北京航空航天大学课题组近些年一直从事反钙钛矿化合物反常热膨胀性能及其关联的磁、电输运性质的研究, 在材料如 $\text{Mn}_3\text{Zn}_x(\text{Ag}, \text{Ge})\text{N}$, Mn_3GaN 和 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{N}$ 等中发现优良的近零热膨胀行为, 并首次报道了反钙钛矿负膨胀材料与金属的复合, 可以降低金属材料的膨胀系数^[42]。在 $\text{Mn}_3\text{Zn}_x\text{N}$ 中, 通过改变 Zn 空位密度, 此类材料如图 2 所示, 调控产生零膨胀行为的温度范围, 通过 Ag, Ge

的掺杂, 可将零膨胀产生温度范围扩展到室温以上, 且体膨胀系数低于 $3.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 温度范围为 $10 \sim 530 \text{ K}$ 。同时, 作者课题组采用中子衍射技术解析其磁结构, 如图 3 所示, 给出了磁矩变化与晶格反常变化的定量关系, 揭示出“自旋-晶格”强关联是导致其负(零)膨胀行为的关键因素, 因此通过调控自旋有序就可调控晶格变化以实现零膨胀^[43], 这一成果为设计新型零膨胀材料并实现膨胀系数的可控提供了依据与可行性。本课题组在此专刊中发表了题为“Sn 掺杂对 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$ 化合物负热膨胀行为和电输运性能的影响”的文章, 探讨了 Sn 元素掺杂对 Mn_3ZnN 基化合物热膨胀性能的影响。

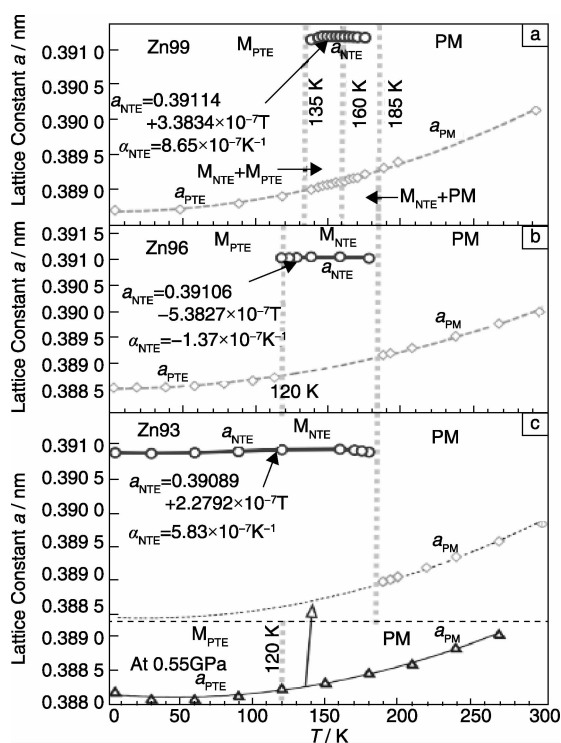


图 2 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{N}$ 晶格常数随温度的变化: (a) Zn99, (b) Zn96, (c) Zn93^[43]

Fig. 2 Dependence of lattice parameters on temperature of $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{N}$ for three Zn occupancies, respectively: (a) Zn99, (b) Zn96, and (c) Zn93^[43]

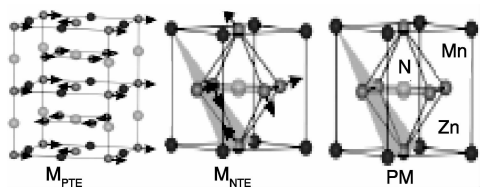


图 3 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{N}$ 的晶体结构和磁结构^[43]

Fig. 3 Crystal and magnetic structures for $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{N}$ ^[43]

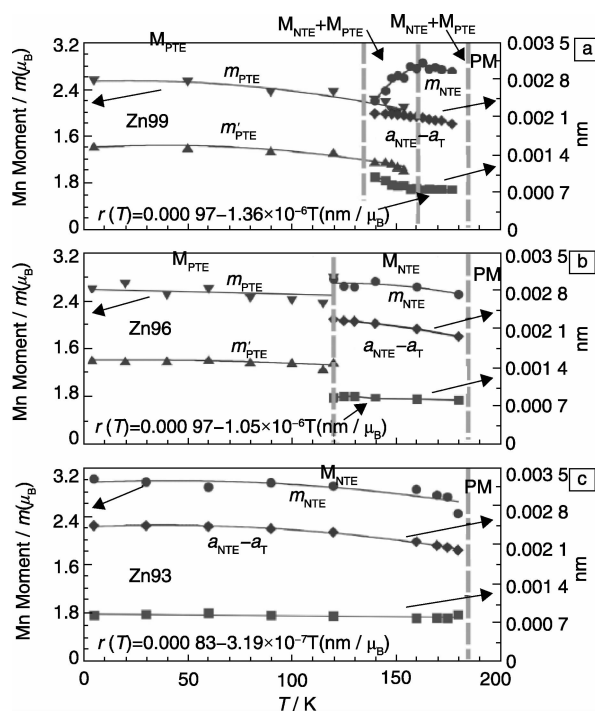


图 4 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{N}$ 的晶格收缩量 $\Delta a = a_{\text{NTE}} - a_{\text{T}}$ 、磁矩 m_{NTE} 以及关联系数 $r(T) = \Delta a / m_{\text{NTE}}$ 随温度变化^[43]: (a) Zn99, (b) Zn96, (c) Zn93

Fig. 4 Dependence of the lattice variation $\Delta a = a_{\text{NTE}} - a_{\text{T}}$, ordered magnetic moments m_{NTE} and $r(T) = \Delta a / m_{\text{NTE}}$ on temperature for three Zn occupancies^[43]: (a) Zn99, (b) Zn96, and (c) Zn93

此外, 法国学者 Chatterji 分别在 2008 年和 2011 年, 通过中子衍射实验报道了 ReO_3 和 ZnF_2 在低温下的负热膨胀现象^[44-45]。2010 年, 美国伊利诺伊州的 Greve 学者在实验上报道了立方晶系 ScF_3 在 $0.3 \sim 1050 \text{ K}$ 范围内显著的负热膨胀现象, 它的线性热膨胀系数为 $-9.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ^[46]。2012 年, 王蕾等通过第一性原理计算对 ZnF_2 的负热膨胀机制进行了研究^[47], 并预言三菱结构的 TiF_3 也同样具有负热膨胀性质^[48]。与此同时, ScF_3 负热膨胀调控的研究工作也逐渐展开。Morelock 等通过在 ScF_3 中掺杂 MF_3 ($M = \text{Y}, \text{Ti}, \text{Al}$) 成功地调控了 ScF_3 基固溶体的负热膨胀性质^[49-51]。邢献然、陈骏等通过共掺杂发现 $\text{Sc}_{0.85}\text{Ga}_{0.05}\text{Fe}_{0.1}\text{F}_3$ 在 $300 \sim 900 \text{ K}$ 的温度范围内呈现出零热膨胀行为^[52]。该课题组在此专刊中发表了题目为“金属有机框架结构材料的反常热膨胀性”的综述文章。

除了三维固体材料, 在低维材料中近年也发现负热膨胀现象。但是由于实验手段的局限和操作的困难, 低维材料的热膨胀研究更多地集中在理论计算方面。2003 年, 美国伊利诺伊州的 Schelling 通过晶格动力学计算报道了二维平面材料的石墨和石墨烯在面垂直方向有不同程度

的热收缩现象^[53]。2004年,美国密立根州立大学的 Kwon 通过分子动力学模拟,发现了富勒烯(C_{60})具有热收缩的特性,线性热膨胀系数最大可以达到 $-4 \times 10^{-6} K^{-1}$;并且发现在800 K以下一维材料的碳纳米管也具有在轴向和径向的热收缩特性^[54]。最近,郑州大学孙强等对该类材料进行了理论研究工作,在此专刊中发表了题为“石墨烯/ h -BN 异质结构负热膨胀性质的理论研究”的文章。此外,在磁性纳米粒子中也能观测到负热膨胀效应,比如CuO、 MnF_2 等^[55]。

3 结 语

展望未来,面向实际应用,反常热膨胀材料的发展还有许多应做的工作,如:

(1) 迫切需要实现零膨胀金属材料(加工性、导电、导热);

(2) 各向同性零膨胀性质+其它物理性能(轻质、优良力学性能、高熔点、(电、热)绝缘体、抗氧化、抗腐蚀、耐高温);

(3) 零膨胀薄膜、单晶材料的制备;

(4) 优质新材料、新机制;

(5) 膨胀系数的调控,温度范围的调控;

(6) 低成本,规模化生产,器件制造;

(7) 实际应用的范例等。

鉴于这类材料重要的应用,合成热膨胀系数可调的材料有必要对其制备工艺、复合技术、材料界面、膨胀系数变化规律、复合材料力学稳定性、热稳定性等进行系统研究。另外,反常热膨胀材料的热力学性质研究相对较少,加强热力学性质,如晶格自由能、振动声子谱、熵与热膨胀本质关联研究,不仅对深入揭示热膨胀机理十分必要和关键,而且对后续的器件制备工艺有重要的指导意义。

参考文献 References

- [1] Miller W, Smith C, Mackenzie D, *et al.* Negative Thermal Expansion: A Review[J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44: 5 441.
- [2] Evans J S O. Negative Thermal Expansion Materials[J]. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1999; 3 317.
- [3] Barrera G, Bruno J, Barron T, *et al.* Negative Thermal Expansion [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2005, 17: R217.
- [4] Takenaka K. Negative Thermal Expansion Materials: Technological Key for Control of Thermal Expansion[J]. *Sci Technol Adv Mater*, 2012, 13: 013 001.
- [5] Sleight A. Compounds that Contract on Heating[J]. *Inorg Chem*, 1998, 37: 2 854.
- [6] Sleight A. Materials Science: Zero-Expansion Plan[J]. *Nature*, 2003, 425: 674.
- [7] Leibowitz J D. Controlled Thermal Expansion Composite and Printed Circuit Board Embodying Same[J]. *Google Patents*, 1985.
- [8] Versluis A, Douglas W H, Sakaguchi R L. Thermal Expansion Coefficient of Dental Composites Measured with Strain Gauges[J]. *Dent Mater*, 1996; 12: 290.
- [9] Sakamoto A, Matano T, Takeuchi H. Ceramic Substrate with Negative Thermal Expansion for Athermalization of Fiber Bragg Gratings[J]. *IEICE Transactions on Electronics*, 2000, 83: 1 441.
- [10] Kittel C, Mc Euen P. *Introduction to Solid State Physics*[M]. Wiley New York, 1986.
- [11] Büssem W, Bluth M, Grochtmann G. Roentgenographic Measurements of Expansion of Crystalline Masses [J]. *Ber Deut Keram Ges*, 1935, 16: 381.
- [12] Hummel F. Thermal Expansion Properties of Some Synthetic Lithia Minerals[J]. *J Am Ceram Soc*, 1951, 34: 235.
- [13] Shirane G, Hoshino S, Suzuki K. X-Ray Study of the Phase Transition in Lead Titanate[J]. *Phys Rev*, 1950, 80: 1 105.
- [14] Weiss R. The Origin of the 'Invar' Effect[J]. *Proceedings of the Physical Society*, 1963, 82: 281.
- [15] Fukamichi K, Kikuchi M, Nakayama T. Thermal Expansion and Magnetic Properties of Fe-Pd Invar Alloys Containing Carbon[J]. *Thermal Expansion*, 1982.
- [16] Gavaille G. Invar Effect in Iron Based FCC Alloys[J]. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, 1979, 13: 255.
- [17] Sumiyama K, Shiga M, Morioka M, *et al.* Characteristic Magneto-volume Effects in Invar Type Fe-Pt Alloys [J]. *J Phy F: Met Phys*, 1979, 9: 1 665.
- [18] Korthuis V, Khosrovani N, Sleight A, *et al.* Negative Thermal Expansion and Phase Transitions in the $ZrV_{2-x}P_xO_7$ Series [J]. *Chem Mater*, 1995, 7: 412.
- [19] Mary T, Evans J, Vogt T, *et al.* Negative Thermal Expansion from 0.3 to 1 050 Kelvin in ZrW_2O_8 [J]. *Science*, 1996, 272: 90.
- [20] Evans J, Mary T, Sleight A. Negative Thermal Expansion in a Large Molybdate and Tungstate Family [J]. *J Solid State Chem*, 1997, 133: 580.
- [21] Woodcock D A, Lightfoot P, Villaescusa L A, *et al.* Negative Thermal Expansion in the Siliceous Zeolites Chabazite and ITQ-4: A Neutron Powder Diffraction Study [J]. *Chem. Mater*, 1999, 11: 2 508.
- [22] Salvador J R, Guo F, Hogan T, *et al.* Zero Thermal Expansion in $YbGaGe$ Due to an Electronic Valence Transition [J]. *Nature*, 2003, 425: 702.
- [23] Evans J, Mary T, Vogt T, *et al.* Negative Thermal Expansion in ZrW_2O_8 and HfW_2O_8 [J]. *Chem Mater*, 1996, 8: 2 809.
- [24] Zang S, Zhao X, Ma H, *et al.* Precursor Route Synthesis and Thermal Contraction of Compounds $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($x = 0, 0.4, 0.6, 0.8, 1.2, 1.6$) [J]. *Chin J Chem*, 2000, 18: 571.
- [25] Liang E J. Negative Thermal Expansion Materials and Their Appli-

- cations: A Survey of Recent Patents[J]. *Recent Patents on Materials Science*, 2010, 3: 106.
- [26] Liang E, Huo H, Wang J, *et al.* Effect of Water Species on the Phonon Modes in Orthorhombic $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ Revealed by Raman Spectroscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112: 6 577.
- [27] Yang X, Cheng X, Yan X, *et al.* Synthesis of $\text{ZrO}_2/\text{ZrW}_2\text{O}_8$ Composites with Low Thermal Expansion[J]. *Compos Sci Technol*, 2007, 67: 1 167.
- [28] Yang J, Yang Y, Liu Q, *et al.* Preparation of Negative Thermal Expansion ZrW_2O_8 Powders and Its Application in Polyimide/ ZrW_2O_8 Composites[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2010, 26: 665.
- [29] Chen J, Nittala K, Forrester J S, *et al.* The Role of Spontaneous Polarization in the Negative Thermal Expansion of Tetragonal PbTiO_3 -Based Compounds [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 11 114.
- [30] Chen J, Xing X, Liu G, *et al.* Structure and Negative Thermal Expansion in the PbTiO_3 - BiFeO_3 System [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 101 914.
- [31] Goodwin A L, Kepert C J. Negative Thermal Expansion and Low-Frequency Modes in Cyanide-Bridged Framework Materials[J]. *Phys Rev B*, 2005, 71: 140 301.
- [32] Chapman K W, Chupas P J, Kepert C J. Compositional Dependence of Negative Thermal Expansion in the Prussian Blue Analogues $M^{\text{II}}\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{CN})_6$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd}$) [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 7 009.
- [33] Takenaka K, Takagi H. Giant Negative Thermal Expansion in Ge-Doped Anti-Perovskite Manganese Nitrides [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 261 902.
- [34] Nakamura Y, Takenaka K, Kishimoto A, *et al.* Mechanical Properties of Metallic Perovskite $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$: High-Stiffness Isotropic Negative Thermal Expansion Material [J]. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92: 2 999.
- [35] Huang R, Li L, Cai F, *et al.* Low-Temperature Negative Thermal Expansion of the Antiperovskite Manganese Nitride Mn_3CuN Co-doped with Ge and Si[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 081 902.
- [36] Huang R, Chu X, Wu Z, *et al.* Low Thermal Expansion Behavior and Transport Properties of Ni and Ge Co-Doped Manganese Nitride Materials at Cryogenic Temperatures[J]. *Appl Phys A*, 2010, 99: 465.
- [37] Song X, Sun Z, Huang Q, *et al.* Adjustable Zero Thermal Expansion in Antiperovskite Manganese Nitride[J]. *Adv Mater*, 2011, 23: 4 690.
- [38] Sun Z, Song X, Xu L. Effects of Sintering Temperature on Microstructure, Nitrogen Deficiency and Densification of Spark Plasma Sintered $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{N}$ [J]. *Ceram Int*, 2011, 37: 1 693.
- [39] Tong P, Louca D, King G, *et al.* Magnetic Transition Broadening and Local Lattice Distortion in the Negative Thermal Expansion Antiperovskite $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{NMn}_3$ [J]. *Appl Phys Lett* 2013, 102: 041 908.
- [40] Qu B, Pan B. Nature of the Negative Thermal Expansion in Anti-Perovskite Compound Mn_3ZnN [J]. *J Appl Phys*, 2010, 108: 113 920.
- [41] Qu B, He H, Pan B. Origin of the Giant Negative Thermal Expansion in $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})\text{N}$ [J]. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2012, 30(11): 275–278.
- [42] Ding L, Wang C, Na Y, *et al.* Preparation and Near Zero Thermal Expansion Property of $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{N}$ ($A = \text{Ni, Sn}$)/Cu Composites[J]. *Ser Mater*, 2011, 65: 687.
- [43] Wang C, Chu L, Yao Q, *et al.* Tuning the Range, Magnitude, and Sign of the Thermal Expansion in Intermetallic $\text{Mn}_3(\text{Zn, M})_x\text{N}$ ($M = \text{Ag, Ge}$) [J]. *Phys Rev B*, 2012, 85: 220 103.
- [44] Chatterji T, Henry PF, Mittal R, *et al.* Negative Thermal Expansion of ReO_3 : Neutron Diffraction Experiments and Dynamical Lattice Calculations[J]. *Phys Rev B*, 2008, 78: 134 105.
- [45] Chatterji T, Zbiri M, Hansen T C. Negative Thermal Expansion in ZnF_2 [J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 181 911.
- [46] Greve B K, Martin K L, Lee P L, *et al.* Pronounced Negative Thermal Expansion from a Simple Structure: Cubic ScF_3 [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 15 496.
- [47] Wang L, Yuan P F, Wang F, *et al.* Theoretical Study of Negative Thermal Expansion Mechanism of ZnF_2 [J]. *Mater Res Bull*, 2012, 47: 1 113.
- [48] Wang L, Yuan P F, Wang F, *et al.* Negative Thermal Expansion in TiF_3 from the First-Principles Prediction [J]. *Phys Lett A*, 2014, 378: 2 906.
- [49] Morelock C R, Greve B K, Gallington L C, *et al.* Negative Thermal Expansion and Compressibility of $\text{Sc}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_3$ ($x \leq 0.25$) [J]. *J Appl Phys*, 2013, 114: 213 501.
- [50] Morelock C R, Gallington L C, Wilkinson A P. Evolution of Negative Thermal Expansion and Phase Transitions in $\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{F}_3$ [J]. *Chem Mater*, 2014, 26: 1 936.
- [51] Morelock C R, Gallington L C, Wilkinson A P. Solid Solubility, Phase Transitions, Thermal Expansion, and Compressibility in $\text{Sc}_{1-x}\text{Al}_x\text{F}_3$ [J]. *J Solid State Chem*, 2015, 222: 96.
- [52] Hu L, Chen J, Fan L, *et al.* Zero Thermal Expansion and Ferromagnetism in Cubic $\text{Sc}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_3$ ($M = \text{Ga, Fe}$) over a Wide Temperature Range[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 13 566.
- [53] Schelling P, Koblinski P. Thermal Expansion of Carbon Structures [J]. *Phys Rev B*, 2003, 68: 035 425.
- [54] Kwon Y K, Berber S, Tománek D. Thermal Contraction of Carbon Fullerenes and Nanotubes [J]. *Phys Rev Lett*, 2004, 92: 015 901.
- [55] Zheng X, Kubozono H, Yamada H, *et al.* Giant Negative Thermal Expansion in Magnetic Nanocrystals[J]. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 724.