

特约专栏

负热膨胀材料 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 制备及热膨胀性能研究

李玉成, 晁明举, 张 牛, 梁二军

(郑州大学物理工程学院 材料物理教育部重点实验室, 河南 郑州 450052)

摘 要: 以 Sr^{2+} 部分替代 SmMnO_3 中的 Sm^{3+} , 采用固相法成功制备出新的负膨胀材料 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 。其线膨胀系数为 $-10.08 \times 10^{-6}/\text{K}$ (360~873 K); SEM 观察其组织为单一的球状或椭球状颗粒; 其相对密度为 95.5%; XRD 和 EDS 分析表明, $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 为正交结构 (空间群 pbnm); DSC 和 TGA 曲线支持了 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 在温度升高时 Mn^{4+}O_6 八面体畸变及氧缺陷的存在。 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 的热膨胀机制为晶格振动和 Mn 离子间电子转移两个因素共同作用: 当温度低于 360 K 时, 随着温度的升高, 晶格振动加剧引起晶胞体积增大占优, $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 呈现低正膨胀性能; 当温度高于 360 K 时, 随着温度的升高, Mn^{4+} 转化成 Mn^{3+} 的离子数增加, 导致 Mn^{3+}O_6 八面体畸变增大甚至产生氧缺陷, 使得晶格体积变小占优, $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 呈现负膨胀性能。

关键词: 负热膨胀; $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$; 晶格畸变; Jahn-Teller 效应; 氧缺陷

中图分类号: O551.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)07-0509-06

A Novel Negative Thermal Expansion Material $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$: Synthesis and Thermal Property

LI Yucheng, CHAO Mingju, ZHANG Niu, LIANG Erjun

(Key Laboratory of Materials Physics, Ministry of Education, School of Physical Science and Engineering,
Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: A novel negative thermal expansion (NTE) material $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ was synthesized by solid-state method. It is originated in SmMnO_3 with Sr^{2+} partly substituting Sm^{3+} . Ceramic $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ exhibits NTE coefficient of $-10.08 \times 10^{-6}/\text{K}$ from 360 to 873 K, which crystallizes in orthorhombic structure (space group pbnm) with regular morphology and uniform grain size. The relative density measured by Archimedes drainage method is 95.5%. The results of X-ray diffraction and TGA/DSC tests suggest the negative thermal expansion phenomenon relates to the electron transfer of Mn ions. Mn^{4+} dramatically converts into Mn^{3+} accompanied by Mn^{3+}O_6 octahedral distortions and oxygen defects with temperature increasing, it is found that the sample volume continually decreases.

Key words: negative thermal expansion; $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$; lattice distortion; Jahn-Teller effect; oxygen defects

1 前 言

为满足性能设计要求, 许多零部件采用多种材料制成。但由于不同材料热膨胀特性不同, 零部件中不同材料的热膨胀系数存在差异, 当环境温度变化时就会导致不同材料间的热失配, 器件内部产生微小裂纹, 使得器件性能降低甚至损毁^[1-11]。负热膨胀材料的发现, 使

得低膨胀甚至近零膨胀材料的制备成为现实。使用低膨胀材料制备的器件具有良好的热适应性, 为解决热失配问题提供了一条新的途径, 在精密仪器制造、航空航天等领域具有巨大的应用前景。

已经发现或制备的热膨胀材料, 如氧化物负热膨胀材料 (ZrW_2O_8 、 ZrV_2O_7 、 $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 等)、反钙钛矿负热膨胀材料 (Mn_3XN 等)、钙钛矿负热膨胀材料 (BiNiO_3 、 $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\sigma}$ 和 $\text{Er}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_{3-\delta}$ 等)^[10,12-13] 受到众多研究者的关注, 其性能和应用研究方面均有长足进展。然而, 氧化物负热膨胀材料 ZrW_2O_8 室温下是亚稳相, 容易分解成 ZrO_2 和 WO_3 ^[1]; ZrV_2O_7 分别在 350 K 和 375 K 容易发生相变^[2]; $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 常温下具有吸水性,

收稿日期: 2015-04-29

基金项目: 河南省科技攻关重点项目 (142102210073)

第一作者: 李玉成, 男, 1988 年生, 硕士研究生

通讯作者: 晁明举, 男, 1964 年生, 教授, 博士生导师, Email: chaomingju@zzu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.07.03

严重影响其实际应用^[4]；反钙钛矿负热膨胀材料 $\text{Mn}_3\text{Cu}(\text{Ge})\text{N}$ 、 Mn_3NiN 、 Mn_3ZnN 等具有超导、巨磁阻、室温磁热效应、恒电阻率系数等特性^[14-16]，但是其负膨胀区间通常在室温以下，且制备条件要求严苛，如 $\text{Mn}_3\text{Cu}(\text{Ge})\text{N}$ 需要高压和氩气保护。钙钛矿负膨胀材料 (ABO_3) ($A = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Bi}$ 等； $B = \text{Mn}, \text{Sr}, \text{Ni}$ 等) 不仅具有较好的负热膨胀性能，而且其负膨胀区间大多在室温区间，尤其无需严苛的制备条件，具有巨大应用潜力。

然而， ABO_3 钙钛矿材料多数属于正膨胀材料。Kurimamachiya-cho^[12] 用 Sr^{2+} 部分替代 GdMnO_3 中的 Gd^{3+} ，发现 $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ 具有较好的负热膨胀性能，Fu L J^[13] 用 Sr^{2+} 部分替代 ErNiO_3 中的 Er^{3+} 得到 $\text{Er}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_{3-\delta}$ ，表现出较好的负热膨胀性能。这表明采用离子部分替代方法是发现新的负热膨胀材料的有效途径^[17-20]。基于上述，我们拟使用 Sr^{2+} 部分取代 SmMnO_3 中的 Sm^{3+} ，以制备出新的负热膨胀材料。

据文献报道，Marquina C 等^[21] 用 0.45 和 0.33 的 Sr^{2+} 部分替代 SmMnO_3 中的 Sm^{3+} ，研究了 $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ 在 300 K 以下的热膨胀性能，不过 $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_{3-\delta}$ 和 $\text{Sm}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ 在 300 K 以下都是正热膨胀。本工作拟以更少比例的 Sr^{2+} 部分取代 SmMnO_3 中的 Sm^{3+} ，研究 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 的制备工艺、微观结构和 $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ 在更高温下的热膨胀性能。

2 实验

实验材料为分析纯 Sm_2O_3 (纯度 $\geq 99.5\%$)、 SrO (纯度 $\geq 99.5\%$) 和 Mn_2O_3 粉末。 Mn_2O_3 粉末是将分析纯 MnO_2 (纯度 $\geq 99.5\%$) 粉末在 AY-BF-555-180 箱式炉中 650 °C 保温 10 h 制备的。

将 Sm_2O_3 、 SrO 、 Mn_2O_3 按摩尔比 $\text{Sm}:\text{Sr}:\text{Mn} = 0.85:0.15:1$ 和 $\text{Sm}:\text{Mn} = 1:1$ 配比，首先在玛瑙研钵中干研磨 1 h，再加入无水乙醇研磨 2 h，放入干燥箱 353 K 干燥 1 h。用 769YP-15A 粉末压片机 (10 MPa, 5 min) 压成圆盘素胚 ($\phi 10 \times 5$ mm)。把素胚放入 AY-BF-555-180 高温箱式炉中，以 5 K/min 的升温速率从室温升至 1 273 K，保温 10 ~ 24 h，再继续升温至 1 620 K，保温 10 ~ 24 h，最后自然降至室温，得到样品。

利用阿基米德排水法测量样品密度，使用 LINSEIS DIL L76 热膨胀仪测试热膨胀系数 (升温速率: 5 K/min, 测试温度: RT ~ 973 K)，用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪分析物相结构 (Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 线, 波长 0.154 nm)，使用 X'Pert HighScore Plus 软件对样品 XRD 图谱进行分析，使用 PowderX 软件，利用最小二乘法，计算样品晶格常数和晶胞体积。使用 QUANTA 250 FEI 型电子扫描

显微镜观察显微组织，用 LABSYSTM 型热分析仪对样品进行 DSC 和 TGA 测试。

3 结果与讨论

3.1 密度

利用阿基米德排水法测量样品 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 的密度，如表 1 所示。样品 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 的相对密度达 95.5%，表明样品是比较致密的。

表 1 样品 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 密度

Table 1 The density of $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$

Sample	Density / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Theory density / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Relative density /%
$\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$	5.825	6.100	95.5

3.2 XRD 分析

图 1a 是样品的室温 XRD 图谱。而合成的样品 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 在标准 pdf 卡片中是不存在的。使用 X'Pert HighScore Plus 软件对样品 XRD 图谱进行分析可知，样品的各个衍射峰均与 SmMnO_3 (pdf 卡号: 00-025-0747, 图 1b) 的对应衍射峰一一对应，通过 X'Pert HighScore Plus 软件知道， SmMnO_3 是 ABO_3 正交钙钛矿结构，这表明制备的样品与 SmMnO_3 具有相似的结构，也属于正交钙钛矿结构。而在 $2\theta = 48^\circ$ 衍射峰处，衍射峰发生了明显的变化，这主要是由于 Sr^{2+} (离子半径 0.118 nm) 部分替代 Sm^{3+} (离子半径 0.0958 nm)，离子半径的变化引起晶格畸变造成的。

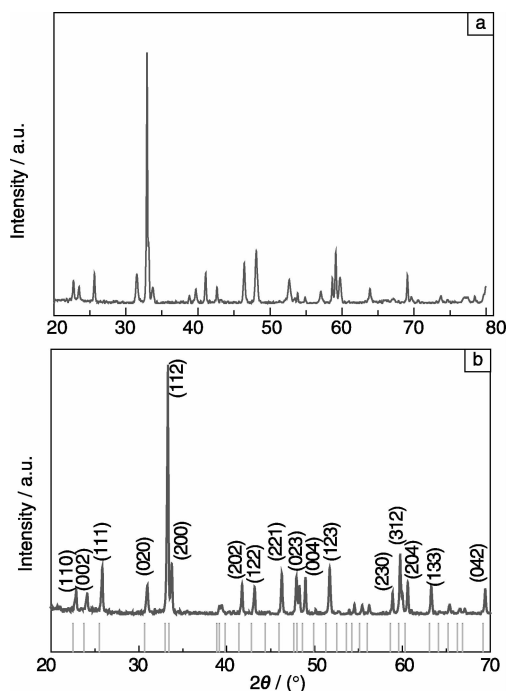


图 1 XRD 图谱: (a) $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$, (b) SmMnO_3

Fig. 1 The XRD pattern: (a) $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ and (b) SmMnO_3

3.3 SEM 和 EDS 分析

图 2a 为样品的 SEM 像。由图 2a 知, 样品由单一的球状或椭球状颗粒组成, 颗粒尺寸 $1 \sim 2 \mu\text{m}$, 大多数颗粒紧密粘连在一起形成较大的团聚体, 但仍有微小缝隙存在。图 2b 为样品组成颗粒的 EDS 元素分析图谱, 表 2 列出了 EDS 分析的元素原子百分比。EDS 元素分析结果 (图 2b) 表明, 球状或椭球状颗粒的元素成分为 Sm, Sr, Mn 和 O, 且 Sm: Sr: Mn 约为 0.85: 0.15: 1 (表 2), 而 O 所占比例较大, 这主要是由于我们是用 Sr^{2+} 去取代 Sm^{3+} , 为了维持化合价的变化, 烧结生成 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 的过程中有 Mn^{3+} 向 Mn^{4+} 转变, 在这个过程中, 引入格点空位和间隙原子造成氧原子比例变大。结合 XRD 分析 (图 1a), 可以确认样品组成颗粒的相构成为 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 。由图 2a 可知, 样品仅由单一的球状或椭球状颗粒组成, 且 XRD 分析 (图 1) 也表明, 样品由单一的相组成, 即样品为纯净的 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 。

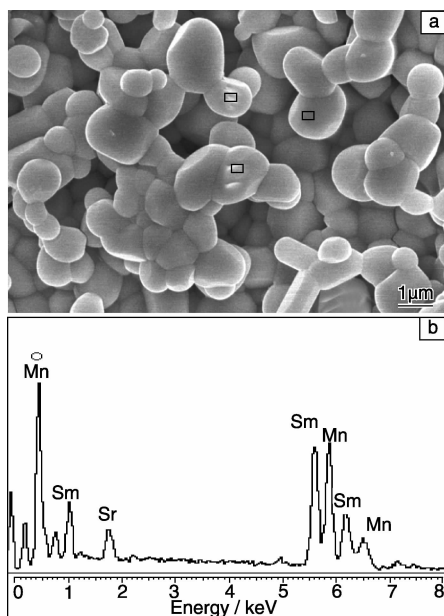


图 2 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ SEM 像 (a), 球状或椭球状颗粒的 EDS 分析图谱 (b)

Fig. 2 SEM image of $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ (a) and EDS spectrum corresponding to the SEM image (b)

表 2 球状或椭球状颗粒的 EDS 元素分析结果

Table 2 Atomic ratio of Sm, Sr, Mn and O in $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ by EDS

Element	Sm	Sr	Mn	O
Atomic ratio/at%	14.46	2.39	16.20	66.95

3.4 热膨胀性能

图 3a, b 分别为 SmMnO_3 和 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 样品相对长度 (百分比) 随温度变化曲线。 SmMnO_3 (图 3a) 为正

膨胀, 膨胀系数为 $5.24 \times 10^{-6}/\text{K}$ 。 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 在 360 K 以下, 为低正膨胀, 膨胀系数 $0.46875 \times 10^{-6}/\text{K}$; 但在 360 ~ 873 K 温度区间, 样品 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 表现出负膨胀性能, 计算表明, 其平均线性负膨胀系数为 $-10.08 \times 10^{-6}/\text{K}$ 。

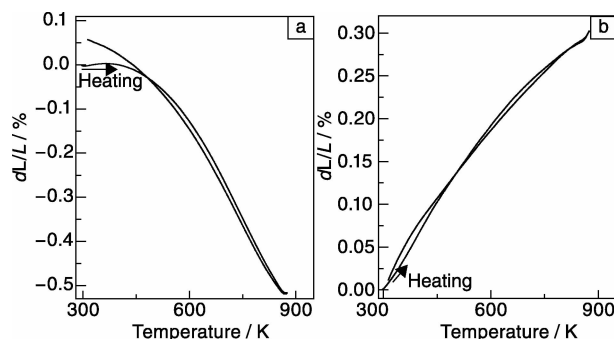


图 3 样品相对长度随温度变化曲线: (a) SmMnO_3 , (b) $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$

Fig. 3 Variations of relative length (dL/L) with temperature of the samples: (a) SmMnO_3 and (b) $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$

图 4 为样品 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 从 RT 到 873 K 不同温度的 XRD 图谱。随着温度的升高, 除 31.54° 、 33.79° 、 52.65° 处 3 个衍射峰向大角度稍微移动外, $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 的其他衍射峰均向小角度轻微移动。这主要是由于随着温度升高, Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 之间发生电子转移, 使得能够产生 Jahn-Teller 效应的 Mn^{3+} 数目增多, Mn^{3+}O_6 将发生更大的倾斜, 使得 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 晶格结构部分衍射峰向大角度移动。

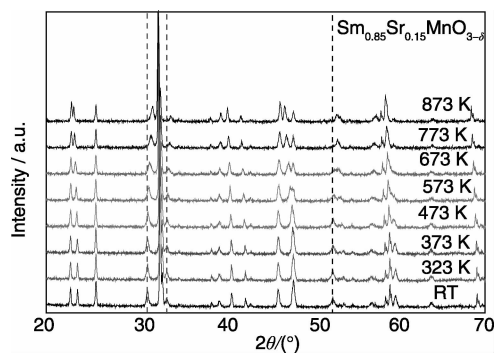


图 4 样品 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 不同温度的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ under different temperatures

图 5 是使用 PowderX 计算得到的 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 的晶格常数随温度变化曲线。由图 5 可知, 随温度的升高, 晶格常数 a 、 c 逐渐增大, 而晶格常数 b 逐渐减小, 表明 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 热膨胀呈现各向异性。当温度在 RT ~ 360 K, $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 呈现正膨胀性能; 当温度在 360

$\sim 873\text{K}$, $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 呈现负膨胀性能, 线膨胀系数为 $-3.33 \times 10^{-6}/\text{K}$, 比实验测试结果(图 3)小, 这是

由于块状样品存在微小空隙(图 2), 故存在一定的差异。

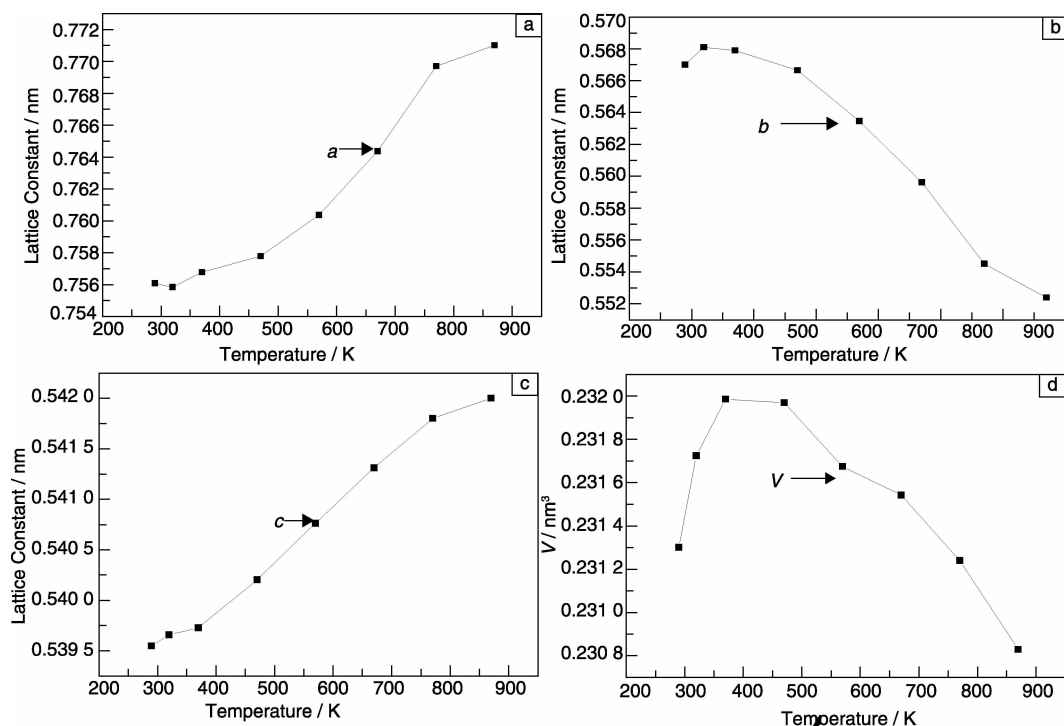


图 5 样品 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 晶格常数和晶胞体积随温度变化曲线: (a) a , (b) b , (c) c , (d) 晶胞体积 V

Fig. 5 The variations of lattice constants and cell volume of $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ with temperature: (a) a , (b) b , (c) c and (d) cell volume V

3.5 讨论

电子在简并轨道中的不对称占据会导致分子的几何构型发生畸变, 从而降低分子的对称性和轨道的简并度, 使体系的能量进一步下降, 这种效应称为 Jahn-Teller 效应^[22]。理想的钙钛矿结构(ABO_3 , 如 SrMnO_3) 为拥有空间群 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ 的立方结构^[23], 但 SmMnO_3 是典型的亚锰酸盐钙钛矿结构, 由于 Sm^{3+} 和 Mn^{3+} 离子半径不匹配, Mn^{3+} 的 3d 电子云的极性分布会产生 Jahn-Teller 效应^[24-25], 导致 SmMnO_3 呈现正交结构(空间群 pbnm) 而非立方结构, 其结构示意图如图 6 所示。

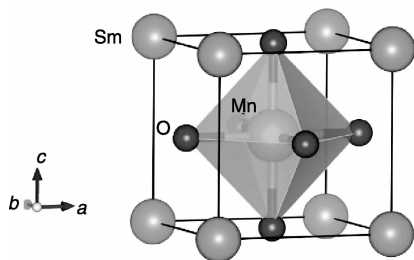


图 6 理想 SmMnO_3 结构示意图

Fig. 6 The structure illustration of SmMnO_3

对于 SmMnO_3 中的 MnO_6 八面体, 通常是通过改变

Mn-O 键长使其产生畸变, 常见的模式有 3 种^[26-29]: ①面拉伸收缩模式 Q_1 , 如图 7a 所示, 晶胞中的六个 O 原子同时离开 Mn 原子, 或同时向 Mn 原子靠近, 这样会使 Mn-O 键长同时增长或减小很多, 这种模式会使体系的能量增加, 不利于体系总体能量的降低, 进而使体系很不稳定; ②平面畸变模式 Q_2 , 如图 7b 所示, 平面内的两个 O 原子离开 Mn 原子, 而另外两个 O 原子向 Mn 原子靠拢, 在垂直平面方向上的两个 O 原子位置基本保持不动; ③扩张模式, 也叫吸气模式 Q_3 , 如图 7c 所示, 此时位于八面体内顶点的两个 O 原子同时离开 Mn 原子, 而平面上的四个 O 原子同时向 Mn 原子靠拢。对于 MnO_6 八面体而言, 主要发生前两种模式的畸变。由于第 1 种不稳定,

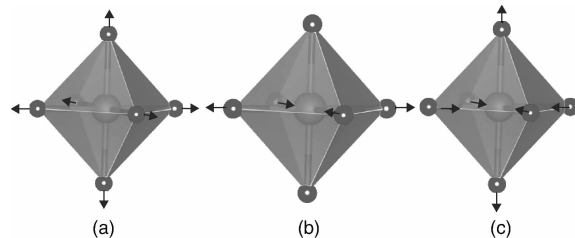


图 7 Mn-O 键长发生畸变的 3 种模式

Fig. 7 Three distortion models of Mn-O bond

所以 MnO_6 八面体主要发生平面畸变模式 Q_2 。

在烧结生成 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 的过程中, 用少量的 Sr^{2+} 掺入 SmMnO_3 时, Sr^{2+} 替代部分 Sm^{3+} , 且占据 Sm^{3+} 位置, 为维持化合价的平衡, 一方面, $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 中的部分 Mn^{3+} 将发生电子转移而转化成 Mn^{4+} , 但为了保持体系的能量不变, O^{2-} 中的 p 电子会跃迁到一侧的 Mn^{4+} 的轨道中, 同时 Mn^{3+} 中的 d 电子跃迁到 O^{2-} 的另一侧, 因此导致了电子的传导和 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 离子位置之间的变化而不需要改变能量, 这一过程称为双交换作用。这样就会形成一个 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 的结构, 而按照 Zener 的理论, 电子的转移由原来的两个 Mn 离子之间转换成了 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子之间。如果要在两个 Mn 离子之间进行电子转移, 就要满足 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子之间的磁矩是相互平行的, 在这样的情况下就会更加促进 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子之间电子的转移^[29]。

$\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 的热膨胀机制为晶格振动和 Mn 离子间电子转移两个因素共同作用。对于 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$, 一方面, 随着温度升高, 晶格振动加剧, 离子之间平均距离将会变大, 晶胞体积变大; 另一方面, 由上面的分析, 随着温度升高, Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子之间电子转移, 使得能够产生 Jahn-Teller 效应的 Mn^{3+} 数目增多, Mn^{3+}O_6 中的氧离子将发生更大的倾斜甚至产生氧缺陷, 使得晶格体积变小。二者的共同作用, 决定 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 的热膨胀性能: 当温度低于 360 K 时, 温度升高使得晶格振动加剧引起晶胞体积增大占优, $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 呈现低正膨胀性能; 当温度高于 360 K 时, 温度升高, Mn^{4+} 转化成 Mn^{3+} 的离子数增加, 导致 Mn^{3+}O_6 八面体畸变增大甚至产生氧缺陷, 使得晶格体积变小占优, $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 呈现负膨胀性能。

样品 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 的 DSC 和 TGA 实验结果支持了这一机制。图 8a 为样品 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 的 DSC 曲线, 在 360 K 附近有一吸热峰, 我们认为, 当温度高于 360 K 时, $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 中的 Mn^{4+} 向 Mn^{3+} 的转化过程占优, 晶胞体积整体上开始减小, 这与由 XRD 图谱计算的晶胞体积变化趋势一致(图 5d)。同时, Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子之间电子转移, Mn^{4+} 数目减少, Mn^{3+}O_6 中的氧离子将发生更大的倾斜甚至产生氧缺陷, $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 的 TGA 曲线(图 8b)证实了氧缺陷的存在。随着温度升高($\text{RT} \sim 627 \text{ K}$), $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 样品质量逐渐减小。不同温度下 XRD 图谱(图 4)表明, 温度的升高并不改变样品的相构成, 那么, 样品的热失重应该是 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 样品中 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子之间电子转移导致 Mn^{4+}O_6 向 Mn^{3+}O_6 转变时产生氧缺陷所引起。

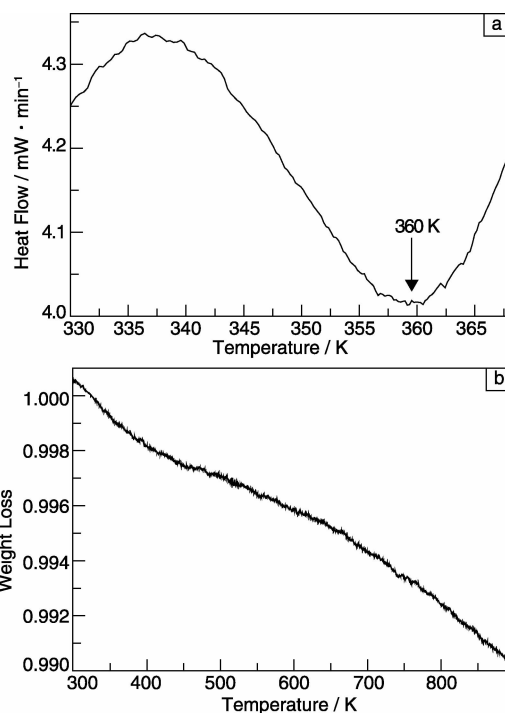


图8 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 的 DSC (a) 和 TGA (b) 曲线

Fig. 8 DSC (a) and TGA (b) curve of $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$

随着温度的继续升高(627 ~ 873 K), 氧缺陷不再发生, 但是非化学计量配比的 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$, Sm 位原子、Mn 原子和 O 原子之间不匹配的摩尔比在晶格中引入格点空位和间隙原子, 从而引起晶格的畸变继续发生, 而结构分析表明: 晶体结构和畸变直接影响锰氧八面体的键长和键角, 不同离子尺寸的元素替代非化学计量配比类钙钛矿锰氧化物的 A 位, 那么 A 位离子尺寸的失配效应将与格点空位、间隙原子共同影响材料的晶体结构。这样最终导致晶格参数和晶胞体积发生了很大变化^[29-31]。

4 结论

(1) 采用固相法成功制备出新的负膨胀材料 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$, 在 360 ~ 873 K 温度区间, 其线膨胀系数达 $-10.08 \times 10^{-6}/\text{K}$;

(2) 样品 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 的组织为单一的球状或椭球状颗粒, 颗粒尺寸 1 ~ 2 μm 。 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 样品较为致密, 相对密度达 95.5%;

(3) $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 为正交结构(空间群 pbnm), 在烧结生成 $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 的过程中, 由于 Sr^{2+} 部分替代 Sm^{3+} , 为维持化合价平衡, 部分 Mn^{3+} 发生电子转移转化成 Mn^{4+} , 形成 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 结构;

(4) $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 的热膨胀机制为晶格振动和 Mn 离子间电子转移两个因素共同作用。当温度低于

360 K 时, 温度升高使得晶格振动加剧引起晶胞体积增大占优, $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 呈现低正膨胀性能; 当温度高于 360 K 时, 温度升高 Mn^{4+} 转化成 Mn^{3+} 的离子数增加, 导致 Mn^{3+}O_6 八面体畸变增大甚至产生氧缺陷, 使得晶格体积变小占优, $\text{Sm}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ 呈现负膨胀性能。

参考文献 References

- [1] Mary T A, Evans J S O, Vogt T, *et al.* Negative Thermal Expansion from 0.3 to 1 050 Kelvin in ZrW_2O_8 [J]. *Science*, 1996, 272 (5 258): 90–92.
- [2] Sahoo P P, Sumithra S, Madras G, *et al.* Synthesis, Structure, Negative Thermal Expansion, and Photocatalytic Property of Mo Doped ZrV_2O_7 [J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(18): 8 774–8 781.
- [3] Wang X, Huang Q, Deng J, *et al.* Phase Transformation and Negative Thermal Expansion in TaVO_5 [J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(6): 2 685–2 690.
- [4] Marinkovic B A, Ari M, Avillez R R D, *et al.* Correlation between AO_6 Polyhedral Distortion and Negative Thermal Expansion in Orthorhombic $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ and Related Materials [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(13): 2 886–2 894.
- [5] Liu X S, Li F, Song W B, *et al.* Control of Reaction Processes for Rapid Synthesis of Low-Thermal-Expansion $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ Ceramics [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(4): 6 013–6 020.
- [6] Li C W. Structural Relationship between Negative Thermal Expansion and Quartic Anharmonicity of Cubic ScF_3 [J]. *Physical Review Letters*, 2011, 107(19): 3 096–3 100.
- [7] Goodwin A L. Colossal Positive and Negative Thermal Expansion in the Framework Material $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ [J]. *Science*, 2008, 319(5 864): 794–797.
- [8] Song X, Sun Z, Huang Q, *et al.* Adjustable Zero Thermal Expansion in Antiperovskite Manganese Nitride [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(40): 4 690–4 694.
- [9] Chen J, Fan L, Ren Y, *et al.* Unusual Transformation from Strong Negative to Positive Thermal Expansion in PbTiO_3 - BiFeO_3 Perovskite [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(11): 731–735.
- [10] Azuma M, Chen W T, Seki H, *et al.* Colossal Negative Thermal Expansion in BiNiO_3 Induced by Intermetallic Charge Transfer [J]. *Nature Communications*, 2011, 2: 2 555–2 559.
- [11] Long Y W, Hayashi N, Saito T, *et al.* Temperature-Induced A-B Intersite Charge Transfer in an A-Site-Ordered $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ Perovskite [J]. *Nature*, 2009, 458(7 234): 60–63.
- [12] Hirano A, Hirano F, Matsumura T, *et al.* An Anomalous Thermal Expansion in the Perovskite System $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) [J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177(7–8): 749–755.
- [13] Fu L, Chao M, Chen H, *et al.* Negative Thermal Expansion Property of $\text{Er}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_{3-\delta}$ [J]. *Physics Letters A*, 2014, 378(28–29): 1 909–1 912.
- [14] Na Y, Wang C, Chu L, *et al.* Preparation and Properties of Antiperovskite Mn_3NiN Thin Film [J]. *Materials Letters*, 2011, 65 (23): 3 447–3 449.
- [15] Na Y, Wang C, Chu L, *et al.* Magnetic and Electronic Transport Properties of Antiperovskite $\text{Mn}_3\text{Cu}(\text{Ge})\text{N}$ Thin Films [J]. *Materials Letters*, 2011, 65(15): 2 401–2 403.
- [16] Sun Y, Wang C, Chu L, *et al.* Ni-Doping Effect on the Magnetic Transition and Correlated Lattice Contraction in Antiperovskite Mn_3ZnN Compounds [J]. *Solid State Communications*, 2012, 152(6): 446–449.
- [17] Chen X, Guo F, Deng X, *et al.* Synthesis, Phase Transition and Negative Thermal Expansion of Cubic $\text{Zr}(\text{W}_{1-y}\text{Mo}_y)_2\text{V}_x\text{O}_{8-x/2}$ ($y = 0.10, 0.20, 0.30, 0.40; 0 \leq x \leq 0.40$) Solid Solutions [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 612: 252–258.
- [18] Wu M M, Peng J, Han S B, *et al.* Phase Transition and Negative Thermal Expansion Properties of $\text{Sc}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [J]. *Ceramics International*, 2012, 38(8): 6 525–6 529.
- [19] Liu H, Zhang Z, Zhang W, *et al.* Synthesis and Negative Thermal Expansion Property of $\text{Y}_{2-x}\text{La}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2$) [J]. *Ceramics International*, 2013, 39(3): 2 781–2 786.
- [20] Liu H, Zhang W, Zhang Z, *et al.* Synthesis and Negative Thermal Expansion Properties of Solid Solutions $\text{Yb}_{2-x}\text{La}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2$) [J]. *Ceramics International*, 2012, 38(4): 2 951–2 956.
- [21] Marquina C, Ibarra M R, Abramovich A I, *et al.* Magnetovolume Effect in the Paramagnetic Phase of $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0.45, 0.33$) Compounds [J]. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, 2001, 226–230: 999–1 001.
- [22] Bose S M, Ndengeyintwali D, Behera S N, *et al.* Electronic Conduction through Quantum Dots Undergoing Jahn-Teller Transition [J]. *Physica B Condensed Matter*, 2014, 434(2): 129–133.
- [23] Xu Q, Li C, Wu D, *et al.* Effects of Interfacial Electron Transfer on the Magnetic Structure of SrMnO_3 in $\text{LaAlO}_3/\text{SrMnO}_3$ Heterostructures [J]. *Computational Materials Science*, 2014, 81(2): 483–487.
- [24] Heiba Z K, Mohamed M B, Fuess H. Structural and Magnetic Properties of $\text{Sm}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ Nanoparticles [J]. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48(10): 3 750–3 755.
- [25] Kong H, Zhu C. Ultrasonic Study on the Jahn-Teller Effect Near Different Phase Transitions in $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{MO}_3$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) [J]. *Solid State Communications*, 2012, 152(18): 1 715–1 718.
- [26] Kong H, Li J, Zhu C. Ultrasonic Signature of Jahn-Teller Effect in $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ Perovskites [J]. *Physica B Condensed Matter*, 2009, 404(8–11): 1 128–1 131.
- [27] Mohamed Z, Tka E, Hlil E K, *et al.* Giant Magnetic Entropy Change in Manganese Perovskite $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.16}\text{Ca}_{0.17}\text{MnO}_3$ Near Room Temperature [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2014, 615: 290–297.
- [28] Phuc N X, Bau L V, Khiem N V, *et al.* Magnetic and Transport Properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ —No Double Exchange between Mn and Co [J]. *Physica B Condensed Matter*, 2003, 327(2–4): 177–182.
- [29] Hu J, Wang L, Shi L, *et al.* Preparation of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ Perovskite-Graphene Composites as Oxygen Reduction Reaction Electrocatalyst in Alkaline Medium [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 269(4): 144–151.
- [30] Ravi S, Karthikeyan A. Effect of Calcination Temperature on $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Nanoparticles Synthesized with Modified Sol-Gel Route [J]. *Physics Procedia*, 2014, 54: 45–54.
- [31] Sakthipandi K, Rajendran V. Metal Insulator Transition of Bulk and Nanocrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ Perovskite Manganite Materials through In-Situ Ultrasonic Measurements [J]. *Materials Characterization*, 2013, 77(3): 70–80.