第 44 卷 第 2 期　　物 理 学 报　　Vol. 44, No. 2
1995 年 2 月　　ACTA PHYSICA SINICA　　Feb., 1995

纳米固体 Ag 在高温下的热膨胀行为*

秦 晓 英
(中国科学院固体物理研究所，合肥 230031)

(1993年 8 月11日收到;1994年 3 月29日收到修改稿)

在室温至 217℃的温度范围内对纳米固体 Ag 的热膨胀行为进行了实验研究. 结果表明: 制备态的纳米 Ag (平均粒度 25 nm) 的膨胀在温度低于 100℃ 时主要是真实热(由原子的非简谐热振动引起的)膨胀,高于 100℃ 时,出现与热焓释放过程相关的不可逆膨胀,随温度的升高此不可逆膨胀的贡献逐渐增大. 经(以 5 K·min^{-1} 升温至 217 ℃) 退火处理后的纳米 Ag (平均粒度 28 nm) 在实验温度范围 ($50<T<200$ ℃) 其膨胀主要来自真实热膨胀. 其热膨胀系数随温度的变化行为与多晶 Ag 的相似: 是温度的弱 (近似) 线性函数, 其变化率为 $-(2-3)\times10^{-8}K^{-2}$,但其平均热膨胀系数 (在 60—160℃范围)为 $2.15(\pm0.03)\times10^{-5}K^{-1}$ 比对应温度范围多晶 Ag 的平均热膨胀系数($1.92(\pm0.02)\times10^{-5}K^{-1}$) 大. 将界面作为一个组份来处理,导出在对应温度范围,界面的热膨胀系数是晶内膨胀系数的2.1(±0.3)倍. 这反映出纳米 Ag 中界面原子较晶内原子有较强烈的非简谐振动.

PACC: 6570; 6170N; 7340; 6480

1 引　言

固体的热膨胀性能是固体重要的热物理性能之一. 对传统材料的测定和研究已使人们获得了有关固体中晶格振动、点阵原子间势函数的重要信息. 纳米材料作为一种新型的人工合成材料,其内部含有大量的界面成份,对它的热膨胀行为的测试和研究将不仅有助于人们对纳米材料本身的热膨胀行为的了解, 更重要的是将有助于人们对界面的热膨胀行为及其与之相联系的界面的原子振动、原子间势函数以及界面原子结构的了解. 早在 1987 年, Klam 等[1]对细晶粒 (17 μm) 和粗晶粒 (19 mm) Cu 多晶的热膨胀进行了研究,他们把细晶粒的多晶铜膨胀大于粗晶粒的多晶铜归因于界面的膨胀,因此得出: 界面的膨胀大约为晶格膨胀的 3—5 倍. 后来 Fitzsimmons 等[2]用X射线衍射方法,直接测定了 Au 双晶的热膨胀, 发现垂直于界面方向的膨胀大约是平行于界面方向膨胀的 3 倍多. 接着 Birringer 等[3],测量了纳米 Cu(8 nm) 在低于室温的温度下的热膨胀系数,发现它是多晶铜的 2 倍,这一结果与前述的结果相近. 然而,最近 Eastman 等[4]在 16—300 K 范围内用X射线衍射方法研究了纳米 Pd 的热膨胀和热振动行为,没有发现它们与多晶的热膨胀有显著差别. 由此可见, 迄今在纳米固体材料热膨胀的研究中尚存在重大分

* 国家自然科学基金和国家高技术新材料委员会联合资助的课题.

歧[5]，继续对纳米材料进行热膨胀研究很有必要。本文报道纳米固体材料 Ag 在室温至 217 ℃的温度下热膨胀的实验测量结果，并根据这些结果对纳米 Ag 的热稳定性，热膨胀行为以及与其内部的界面成分的关系、界面本身的热膨胀特点作了初步的讨论。

2 实 验 方 法

采用惰性气体凝聚以及真空原位加压方法[5]制备纳米 Ag 固体样品。原材料采用 5N Ag 粉，原位加压压强为 1.5 GPa，所制备的样品直径为 6 mm，厚度为 0.8 mm 的圆片。用线切割机将此圆片状样品切割成条状作热膨胀测量。为消除由切割而可能产生的影响，用 800#金相砂纸将切割面轻轻磨光以除去损伤层，所得样品高度为 4.658 mm，截面为 0.8 mm × 3.0 mm。同样纯度的多晶 Ag 块经冷压成厚度为 1.2 mm 的片，然后在 Ar 气中经 650 ℃退火 20 min。最后作为与纳米 Ag 比较，切割成高度为 5.576 mm，截面为 1.2 mm × 3.5 mm 的试样作热膨胀测量。经金相显微镜观测此多晶 Ag 晶粒度不均匀，大多数晶粒尺寸在 0.1 mm 左右，少数晶粒达 0.5 mm。用 Perking-Elemer-TMA 仪对样品高度方向的热膨胀进行直接测量。绝对伸长的测量精度在 0.05—0.1 μm 范围，温度测量精度为±1 ℃，实验温度范围为 50—217 ℃，测量时采用 5 K · min^{-1} 的速率升温。此外，考虑到纳米 Ag 在升温过程中可能出现的热不稳定性对纳米 Ag 热膨胀测量的影响，用 Perking-Elemer-DSC2 仪监测另一同样条件的纳米 Ag 样品在同样的升温程序中的热焓变化。试样的粒度由 Philip-PW1700 型X射线衍射仪测定。样品密度的测量采用 Archmid 原理。

3 实验结果与讨论

3.1 纳米 Ag 在升温过程中的膨胀行为

纳米 Ag(n-Ag) 样品，在制备态，其平均粒度由X射线衍射对 Ag 的(111)衍射峰作线性分析确定为 25 nm。其密度为常规多晶 Ag(p-Ag) 的 95%(±1 %)。图 1 给出 n-Ag 及常规 p-Ag 热膨胀的绝对伸长 (ΔL) 随温度的变化。图 1 中曲线 *a* 是 n-Ag 第一次测量(以下称制备态 n-Ag)的结果，而曲线 *b* 是同一样品在完成首次测量 *a* 后，作第二次测量(以下称退火态 n-Ag) 的结果。比较图 1 中曲线可以看出，退火态 n-Ag 的热膨胀伸长随温度的升高与 p-Ag 的变化趋势相似（曲线 *c*），但是制备态的 n-Ag 在 $T > 140$ ℃后，其热膨胀显著加快。首次测量完成后 n-Ag（即退火态的 n-Ag）的平均粒度为 28 nm，密度为多晶的 94.5%，第二次测量(即对退火态 n-Ag 测量)完成后样品的粒度及密度均未发现明显变化，需特别提出的是，实验中发现首次测量时零点读数为 22.5×10^{-3} mm，待测量完成温度降到室温后零点读数为 24.6×10^{-3} mm，这表明样品有 2.1 μm 的残余伸长，而二次测量(即对退火态 n-Ag 测量) 完成后未发现明显的残余伸长。将图 1 中的数据代入下列公式(1)，可求得纳米及多晶 Ag 的瞬时线膨胀系数 $\alpha(T_m)$，

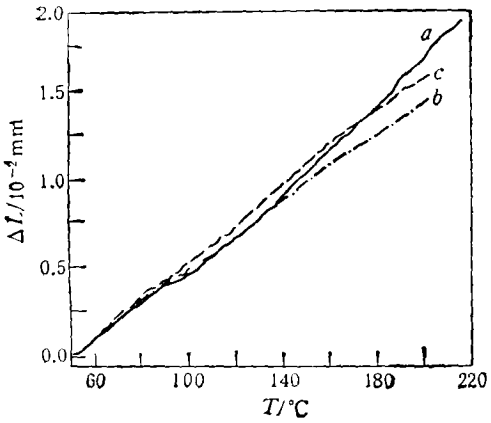

图 1 纳米 Ag(a,b)(其试样原始高度为 4.658 mm) 及多晶 Ag(c)(其试样原始高度为 5.576 mm)的热膨胀伸长随温度的变化关系 曲线 a 为纳米 Ag 第一次测量结果，曲线 b 为纳米 Ag 第二次测量结果

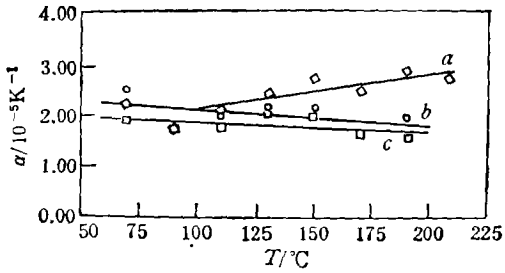

图 2 纳米 Ag(a, b) 及多晶 Ag(c) 的热膨胀系数随温度的变化关系 (a,b 含意与图 1 相同) 数据点为由(1)式求得的瞬时热膨胀系数，实线为数据点的拟合曲线

$$\alpha(T_m) = \frac{L_1(T_2) - L_2(T_1)}{L_{20}(T_2 - T_1)} = \frac{\Delta L}{L_{20}\Delta T}, \tag{1}$$

式中 $T_m = (T_1 + T_2)/2$，而 L_{20} 为样品在 20 ℃时的高度. 对 n-Ag, $L_{20} = 4.658$ mm, 对 p-Ag, $L_{20} = 5.576$ mm. ΔT 取 20 ℃. ΔL 为对应间隔 ΔT 样品的高度差. 图 2 中的点给出由(1)式求得的热膨胀系数 $\alpha(T_m)$, 对这些数据进行拟合，得到 n-Ag 及 p-Ag 热膨胀系数 $\alpha(T)$ 随温度变化的函数表达式(见图 2 中的实线). 制备态 n-Ag 的热膨胀系数

$$\alpha_{n-1}(T) = \begin{cases} [-1.75 \times 10^{-3}T + 2.19] \times 10^{-5} & (50 < T < 100℃); \\ [6.05 \times 10^{-3}T + 1.62] \times 10^{-5} & (100 < T < 217℃), \end{cases} \tag{2}$$

退火态 n-Ag 的热膨胀系数

$$\alpha_{n-2}(T) = [-2.96 \times 10^{-3}T + 2.44] \times 10^{-5} \quad (50 < T < 200℃), \tag{3}$$

p-Ag 的热膨胀系数

$$\alpha_p(T) = [-1.80 \times 10^{-3}T + 2.06] \times 10^{-5} \quad (50 < T < 200℃). \tag{4}$$

(2)—(4)式中 T 的单位均为℃. 结合(2),(3)和(4)式，由图 2 可以看出， n-Ag 的热膨胀具有以下特点:

1. 其热膨胀随温度的变化行为与多晶的不同. 制备态 n-Ag 从 $T = 100$—110℃开始其膨胀系数随温度的升高而增大，特别在 $T > 140$℃后随温度升高明显增大，在 190℃时达最大，$\alpha = 2.9(\pm 0.2) \times 10^{-5}K^{-1}$ (括号内数值 ±0.2 指测量精度，下文中类似的表示意义相同)，故从 100 ℃始，它可用正斜率的线性函数模拟(见(2)式). 对于退火态的 n-Ag，其热膨胀系数随温度的升高缓慢的变小，与多晶的变化趋势相似，可以用一个负斜率的线性函数模拟(见(3)式)，但其斜率 ($-2.9 \times 10^{-8}K^{-2}$) 比多晶的($-1.8 \times 10^{-8}K^{-2}$)略小.

2. 膨胀系数的数值比 p-Ag 的大. 在 60—100 ℃ 及 100—217 ℃ 范围，制备态的

n-Ag 其平均膨胀系数分别为 $2.0(\pm0.1)\times10^{-5}K^{-1}$ 和 $2.59(\pm0.03)\times10^{-5}K^{-1}$。在 60—160 ℃范围其平均膨胀系数为 $\alpha=2.26(\pm0.03)\times10^{-5}K^{-1}$，对应温度范围退火态 n-Ag 的平均膨胀系数 $\alpha=2.15(\pm0.03)\times10^{-5}K^{-1}$，都明显高于 p-Ag 在对应温度范围的平均膨胀系数（$\alpha=1.92(\pm0.02)\times10^{-5}K^{-1}$）。

3. 制备态 n-Ag 热膨胀的不可逆性。这从比较(2),(3)式及比较图 1,2 中曲线 *a*,*b* 可以看出。制备态的 n-Ag 在首次测量时在 $T>140$℃ 后其膨胀系数显著增大（见图 2 曲线 *a*），而二次测量时却无此现象(见图 2 曲线 *b*)。因此，在 $T>140$℃ 时制备态 n-Ag 的膨胀中包含有很大的不可逆膨胀成分，前文提到的制备态 n-Ag 式样在首次测量完温度降至室温后有 2.1 μm 残余伸长（—0.04% 应变）就是这种不可逆膨胀的一个证据。这种不可逆性与制备态的 n-Ag 的热不稳定性有关(见下文)。

3.2 n-Ag 在升温过程中的热焓变化

对同样的另一制备态 n-Ag 样品与热膨胀测量的升温程序相一致，用微分扫描量热计（DSC）监测它在升温过程中的热焓变化。图 3 是测得的 DSC 曲线，其中曲线 *a*,*b* 分别为首次和二次热扫描的结果。由图 3 可见，在第一次热扫描时，从 100 ℃开始有放热过程发生，当 $T>140$℃时，放热速率明显增大，在 190℃时速率达最大，这与制备态 n-Ag 的膨胀速率(系数)随温度的变化关系(见图 2 曲线 *a*)很好地对应。首次热扫描至 217 ℃时所释放的总热焓为 1.1 $kJ\cdot mol^{-1}$。在第二次热扫描时，仅当 $T>160$℃时才有放热过程发生，并且其放热速率很小，所释放的总热焓为 0.2 $kJ\cdot mol^{-1}$。当作第三次扫描至 220 ℃时未观察到类似的放热过程发生。此结果表明 n-Ag 在升温过程中其内部发生了不可逆的能量释放过程。

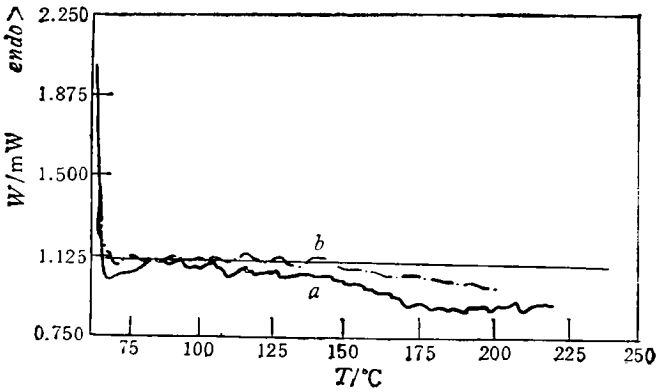

图 3　纳米 Ag 作首次扫描(*a*) 和第二次扫描(*b*)的 DSC 曲线　样品重量为 17.92mg；扫描率为 $5K\cdot min^{-1}$

目前对此放热过程的产生机理有多种说法[6]，但在本实验中，由 DSC 显示的在首次热扫描中放热速率随温度的变化(见图 3 曲线 *a*)与首次热膨胀速率(系数)随温度的变化(图 2 曲线 *a*)很好地对应表明，这种能量释放过程与制备态 n-Ag 在高温下出现较大的热膨胀有关，伴随这种能量的释放发生不可逆膨胀，由于膨胀的不可逆导致实验中所观察

到的残余伸长。因此，由图 3 中 DSC 曲线确定的热焓大小定性地反映了热膨胀测量中包含的不可逆成分的大小。因而,图 3 中 DSC 曲线表明，制备态 n-Ag 在 $T < 100℃$ 时其膨胀主要来自真实热(由原子的非简谐振动引起的)膨胀,当 $T > 100℃$ 时其膨胀包含两部分：1)真实热膨胀；2)伴随热焓释放的不可逆膨胀。后者随温度的升高贡献逐渐增大,由(2)式从 100 至 217 ℃对温度积分并减去 $\alpha(100) \times (217 - 100)$ 得累计不可逆膨胀,即

$$\Delta L = L_{20}\left[\int_{100}^{217}\alpha_{n-1}(T)\mathrm{d}T - \alpha_{n-1}(100) \times (217 - 100)\right]. \tag{5}$$

将(2)式及 $L_{20} = 4.658$ mm 代入 (5)式得 $\Delta L = 1.9 \times 10^{-3}$ mm。此结果与实验观察很好的一致。由于在第二次热扫描时释放的总热焓仅为首次扫描的 1/6—1/5,因而在对退火态 n-Ag 测得的膨胀中贡献主要来自真实热膨胀，不可逆膨胀的贡献很小,特别是在 $T < 160℃$ 的温度范围对退火态 n-Ag 测得的热膨胀完全代表了它的真实热膨胀。

如前所述，n-Ag 的膨胀系数比 p-Ag 的大,这一差别应归结于 n-Ag 的特殊微结构。在纳米材料中由于界面成分显著增加,它的热膨胀应当作为另一组成部分加以考虑。对于 n-Ag,晶内与界面组份由同种原子组成,弹性常数一样,可以用混合定则处理[7]，即其真实热膨胀应为界面成份的热膨胀 αb 与晶内成份的热膨胀 αg 的权重和,即

$$\alpha = X\alpha b + (1 - X)\alpha g, \tag{6}$$

式中 X 是界面的体积分数。由(6)式可见,对于纳米材料，总的热膨胀系数 α 取决于晶内和界面的膨胀系数(αg,αb)以及它们各自所占的分数。因而,本实验中所得到的 n-Ag 的热膨胀系数比 p-Ag 大的结果反映了这样的事实：界面的热膨胀系数 αb 大于晶内的热膨胀系数 αg。

进一步，(根据前面的讨论) 将退火态 n-Ag 在 60—160 ℃范围的平均膨胀系数 α ($2.15 \times 10^{-5}K^{-1}$)，n-Ag 中(由粒度 28 nm 求得的)界面的体积分数 X(10.7%)，以及 n-Ag 晶内的热膨胀系数 αg (由于在常规 p-Ag 中,界面的体积分数很小 (<0.1‰),晶内的热膨胀系数 αg 可以近似用 p-Ag 的膨胀系数 $1.92 \times 10^{-5}K^{-1}$ 代替),代入(6)式可得在 60—160 ℃范围界面的平均热膨胀系数 $\alpha b = 2.1(\pm 0.3)\alpha g$。这一结果与多晶铜的测量结果[1]以及双晶 Au 的 X 射线衍射结果[2]相符合。

从本质上说，材料的热膨胀系数的大小反映了原子间势函数的非对称性。纳米材料的膨胀系数较多晶的大，实质上反映了界面中原子间势函数在平衡点附近有较大的非对称性。在 Eastman 等[4]的实验结果中未发现纳米 Pd 的热膨胀系数与其多晶的显著不同,其原因可能在于纳米 Pd 中局域应变区的存在[4]影响 X 射线衍射结果的分析,其次他们所用样品的密度为多晶的 80(±10)%，比本实验中所用样品的密度 (95(±1)%)低得多,显然样品中大量微孔洞的存在对其热膨胀的行为有重大影响，因此文献[4]报道的结果与本实验结果有分歧是可以理解的。

4 结 论

上述有关 n-Ag 的实验研究结果可总结如下：

制备态 n-Ag（平均粒度 25 nm）在 $T > 100$ ℃后出现与热焓释放过程相关的不可逆膨胀，随温度的升高此不可逆膨胀的贡献逐渐增大，至 217 ℃时累计达 2.1 μm。经(以 5 K · min^{-1} 升温至 217 ℃)退火后的 n-Ag（平均粒度 28 nm）在实验温度范围内(60—200℃)，其膨胀主要为真实热膨胀，其膨胀系数随温度的变化率与多晶 Ag 的相似[$-(2-3) \times 10^{-8}K^{-2}$]，但其平均热膨胀系数(在 100—160℃范围)为 $2.15(\pm 0.03) \times 10^{-5}K^{-1}$，比 p-Ag 在对应温度范围的平均热膨胀系数（$1.92(\pm 0.02) \times 10^{-5}K^{-1}$）大。将界面作为一个组份处理，得到 n-Ag 中界面的热膨胀系数为晶内热膨胀系数的 2.1(±0.3) 倍，表明 n-Ag 中界面原子较晶内原子有更强烈的非简谐热振动。

本工作是在吴希俊教授的领导下完成的，程黎放高级工程师在热膨胀测量中给予了大力协助，赵明文在初稿的打印中付出了劳动，在此一并表示感谢.

[1] H. J. Klam, H. Hahn and H. Gleiter, *Acta Metall.*, 35(1987), 2101.
[2] M. R. Fitzsimmons, E. Burdel and S. L. Sass, *Phys. Rev. Lett.*, 61(1988), 2237.
[3] R. Birringer and H. Gleiter, Advance in Materials Science, Encyclopedia of Mat. Sci. and Eng., ed. by R. W. Cahn (Pergamon Press, Oxford, 1988), p. 339.
[4] J. A. Eastman, M. R. Fitzsimmons, and L. J. Thompson, *Phil. Mag.*, B66(1992), 667.
[5] H. Gleiter, *Progress in Mater. Sci.*, 33(1989), 223.
[6] X. Y. Qin, X. J. Wu and L. F. Cheng, *Nanostructured Mater.*, 2(1993), 99.
[7] 杜洛金著，王梅华等译，固体的热物理性质导论——理论和测量(北京，中国计量出版社，1987)，第303页.

THERMAL EXPANSION BEHAVIOR OF NANOCRYSTALLINE Ag AT HIGH TEMPERATURES

QIN XIAO-YING
(Institute of Solid State Physics, Academia Sinica, Hefei 230031)
(Received 11 August 1993; revised manuscript received 29 March 1994)

ABSTRACT

The thermal expansion behavior of nanocrystalline silver was experimentally investigated in the temperature range from 50℃ to 217℃. The results indicated that the expansion of as-prepared nanocrystalline Ag (mean grain size 25nm) at temperatures below 100℃ originates mainly from true thermal expansion (i. e. caused by anharmonic thermal vibrations of atoms), while at temperatures above 100℃, being accompanied by occurrence of exothermic process, an irreversible expansion takes place, the contribution of which increases with increasing temperature. The expansion of the annealed nanocrystalline Ag (scanned to 217℃ at the rate 5K/min, mean grain size 28nm), originates mainly from the true expansion in the whole temperature range (50℃ $< T <$ 200℃). The changing behavior of the thermal expansion coefficient (TEC) of the annealed nanocrystalline Ag is similar to that of polycrystalline Ag, which changes approximatelly linearly with temperature, with the changing rate $-(2-3) \times 10^{-8}/K^2$. However, its average TEC in the temperature range from 60℃ to 160℃ is $2.15(\pm 0.03) \times 10^{-5}/K$, which is greater than that of polycrystalline Ag ($1.92(\pm 0.02) \times 10^{-5}/K$) in corresponding temperature range. The interfacial component being treated as one phase, we obtained that the TEC of the interfacial component is $2.1(\pm 0.3)$ times greater than that of intragranular component, implying that there are more intense anharmonic vibrations for atoms in interfacial component than in intragranular component.

PACC: 6570; 6170N; 7340; 6480