

CO₂ 激光烧结合成负热膨胀材料 Sc₂(MO₄)₃ (M=W, Mo) 及其拉曼光谱

梁源 邢怀中 昆明举 梁二军

Syntheses of negative thermal expansion materials Sc₂(MO₄)₃ (M = W, Mo) with a CO₂ laser and their Raman spectra

Liang Yuan Xing Huai-Zhong Chao Ming-Ju Liang Er-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **63**, 248106 (2014) DOI: 10.7498/aps.63.248106

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.248106>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2014/V63/I24>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铜钨合金高温高压性质的第一性原理研究

Properties of Cu_{1-x}W_x alloys at high pressure and high temperature from first-principles calculations

物理学报.2014, 63(20): 206501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.206501>

多元醇二元体系固-固相变机理的研究

Study of the solid-solid phase change in polyalcohol binary systems

物理学报.2014, 63(13): 136501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.136501>

组合结构化合物 Ho₂Ni_{7-x}Fe_x (x=0--3.0) 的晶体结构、结构转变和磁性

Structure transformation and magnetisms in Ho₂Ni_{7-x}Fe_x compounds

物理学报.2013, 62(1): 016103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.016103>

静电纺丝法制备 Bi₂Fe₄O₉ 及其磁学性能的研究

Magnetic properties of Bi₂Fe₄O₉ synthesized by electrospinning

物理学报.2012, 61(23): 238102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.238102>

丝电爆过程的电流导入机理

Mechanism of current injection in the process of wire electrical explosion

物理学报.2012, 61(7): 078105 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.078105>

CO₂激光烧结合成负热膨胀材料 Sc₂(MO₄)₃(M=W, Mo)及其拉曼光谱*

梁源^{1)†} 邢怀中¹⁾ 晁明举²⁾ 梁二军²⁾

1)(东华大学理学院, 上海 201620)

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

(2014年7月9日收到; 2014年8月11日收到修改稿)

用CO₂激光烧结合成了负热膨胀材料Sc₂(WO₄)₃和Sc₂(MoO₄)₃. 实验表明, 激光合成负热膨胀材料Sc₂(WO₄)₃和Sc₂(MoO₄)₃属于快速合成技术, 合成一个样品的时间仅需几秒到十几秒, 具有快速凝固的特征; X射线衍射和拉曼光谱分析表明, 所合成的材料为正交相结构, 且具有较高的纯度; 变温拉曼光谱分析表明, 所合成的材料在室温以上没有相变, 但可能有微弱的吸水性; 在对Sc₂O₃, MoO₃, WO₃, Sc₂(MoO₄)₃和Sc₂(WO₄)₃拉曼光谱分析的基础上, 给出了激光光子能量及原料和合成产物的声子能级图, 分析了激光烧结合成的机理. 激光光子能量转化为激发声子的能量是光热转化的主要通道, 原料在熔池中反应并快速凝固形成最终产物.

关键词: 负热膨胀材料, 合成, 激光烧结, 拉曼光谱**PACS:** 81.20.-n, 61.66.-f, 65.40.-b, 78.30.-j**DOI:** 10.7498/aps.63.248106

1 引言

绝大多数材料具有热胀冷缩性质, 且不同材料随温度变化具有不同的膨胀速率, 热胀冷缩和膨胀系数失配常是材料和器件产生疲劳、性能下降、临时性或永久性失效甚至脱落和断裂的主要原因. 涵盖室温的大温度范围负热膨胀材料的发现, 为膨胀系数调控提供了极大的机遇和可能性, 从而引起了人们的极大兴趣^[1-4]. 目前发现的负热膨胀材料有AM₂O₈ (A = Zr, Hf; M = W, Mo)^[5-8], ZrV₂O₇^[9,10], A₂(MO₄)₃ (A = Al³⁺, Fe³⁺, Sc³⁺, Y³⁺等3价过渡金属或稀土离子; M = W⁶⁺, Mo⁶⁺)^[2-4,11-15], Zr₂(WO₄)(PO₄)₂^[4,16,17], Ca_{1-x}Sr_xZr₄P₆O₂₄^[4,18,19], AMO₅ (TaVO₅, NbOPO₄)^[20,21], A₂O (Cu₂O, Ag₂O)^[22], M(CN)₂

(M = Zn, Cd)和Ag₃[Co(CN)₆]氰化物^[23,24], 氟化物^[25,26], 钙钛矿结构PbTiO₃-BiFeO₃^[27]和反钙钛矿结构的锰氮化合物^[28]等. 其中, A₂(MO₄)₃系列化合物是适合于大温度范围内使用的负热膨胀材料, 因而受到广泛关注^[11-15,29,30]. 其中A不仅可以被三价离子替代, 而且还可以同时被四价和二价离子替代, 得到新的负热膨胀材料HfMgW₃O₁₂^[31], ZrMgW₃O₁₂^[32], ZrMgMo₃O₁₂^[33]和低膨胀材料HfMgMo₃O₁₂^[34]. 近年来, 利用负热膨胀材料来制备零膨胀和可控膨胀系数材料的研究也取得了一些进展^[4,35,36].

A₂(MO₄)₃系列材料的结构与A³⁺离子半径有关, 只有正交相才有可能表现出负热膨胀性质. 当A³⁺离子半径较小时, 如Al₂(MoO₄)₃, Cr₂(MoO₄)₃和Fe₂(MoO₄)₃在室温下结晶为单斜相, 分别在473, 676和785 K附近转变为正交相后才表

* 国家自然科学基金(批准号: 11104252, 11405028)、高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20114101110003)、郑州市创新团队基金(批准号: 112PCXTD337)和中央高校基本科研业务费专项资金资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yliang@dhu.edu.cn

现为负热膨胀^[37]. 当 A^{3+} 离子半径较大时, 如 $Y_2(\text{MoO}_4)_3$ 等虽然在室温下结晶为正交相, 但具有较强的吸水性, 只有在结晶水完全释放后才表现出负热膨胀^[14,38]. $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 被认为该系列中惟一在大温度范围内负热膨胀且不具吸水性的材料. $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 分别在10—1073 K和178—1053 K表现负热膨胀性质^[39,40].

目前负热膨胀材料的主要合成方法是高温固相反应法和湿化学法, 这些方法耗能高、耗时长, 使负热膨胀材料的制备成本高, 这是制约其应用的关键原因之一^[4]. 众所周知, 激光已被广泛应用于金属材料表面热处理、熔覆、焊接、切割等, 具有效率高, 操作简单, 可控性强及节能环保等突出优点, 但目前还很少用于纯相材料的合成^[41-44]. 在本文中, 我们实现了用 CO_2 激光来合成负热膨胀材料 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$, 并通过X射线衍射(XRD)和拉曼光谱分析, 证实合成了高纯度的样品. 由于激光合成新材料属于快速节能制备技术, 在几秒中内即可完成几十克样品材料的合成, 为快速制备 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 提供了一个有效途径. 同时我们对合成的 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 材料热膨胀系数进行了测试, 对合成机理和变温拉曼光谱进行了分析.

2 实验

2.1 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 材料的合成

$\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 材料的合成: 以分析纯 Sc_2O_3 , WO_3 商业粉末为原料, 分别按目标产物的比例($\text{Sc}_2\text{O}_3 : \text{WO}_3$ 的摩尔比1 : 3)进行称取和混合, 放入研钵中研磨60 min, 使其充分混合; 然后压制成直径约19 mm的圆片, 最后用2 kW的 CO_2 激光加工系统(上海雷欧激光公司生产的HJ-4型激光器)进行烧结合成. 烧结过程如下: 将待烧结的压片放置在离焦距470 mm远处, 设定激光输出功率600 W, 扫描速率1 mm/s, 激光束直接照射在原材料上, 使其迅速熔化并自然冷却成型. 这一实验条件是在多次摸索后确定的最佳条件.

$\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 材料的合成: 以分析纯 Sc_2O_3 , MoO_3 商业粉末为原料, 分别按目标产物的比例($\text{Sc}_2\text{O}_3 : \text{MoO}_3$ 的摩尔比1 : 3)进行称取, 混合、研

磨、压片, 最后进行激光烧结, 方法与 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 材料的烧结方法相同. 所合成的材料整体成型良好, 表面光滑, 呈淡绿色.

2.2 分析仪器与方法

用场发射扫描电子显微镜(JSM-6700F)观察合成样品的微观形貌; 用X射线衍射仪(X'Pert PRO)分析合成样品的晶体结构; 用Renishaw 2000型Raman光谱仪测试合成材料的拉曼光谱, 激发波长532 nm, 变温拉曼光谱使用TMS 94型(Linkam Scientific Instruments, Ltd)控温台来控制样品温度. 样品热分析在Ulvac Sinku-Riko DSC 1500 M/L型热分析仪上完成. 线膨胀系数用LINSEIS DIL L76热膨胀仪测试.

3 结果与讨论

3.1 XRD分析与热膨胀系数测试

为了测试激光烧结合成 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 和 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 样品的晶体结构和纯度, 我们对样品做了XRD分析. 图1(a)和(b)分别是激光烧结合成的 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 样品的XRD图谱和国际标准库中 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的XRD图谱. 我们用激光烧结合成的 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的XRD图谱与国际标准XRD图谱(ICDD-JCPDS-PDF No. 20838)完全符合, 没有明显的残留原料的XRD特征峰, 说明我们利用激光烧结方法成功合成了纯相的负热膨胀材料 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$, 其结构为正交相, 对应的空间群为 $Pbcn$. 利用图1(a)的XRD数据计算得到激光合成 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的晶格常数为 $a = 9.6439 \text{ \AA}$, $b = 13.2535 \text{ \AA}$ 和 $c = 9.5507 \text{ \AA}$, 与固相反应烧结制备的 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的晶格常数 $a = 9.6408 \text{ \AA}$, $b = 13.2495 \text{ \AA}$ 和 $c = 9.5485 \text{ \AA}$ 基本符合^[40].

图2(a)和(b)分别是激光烧结合成 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 样品的XRD图谱和国际标准库中 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 的XRD图谱. 用激光烧结合成的 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 的XRD图谱与国际标准库中 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 的XRD图谱(ICDD-JCPDS-PDF No. 50941)相符合, 说明用激光快速烧结合成方法也能够合成较高纯度的 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 样品. XRD物相分析表明, 合成材料 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 为正交相结构, 对应空间群为 $Pnca$. 利用图2(a)的XRD数

据计算得到激光合成 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 的晶格常数为 $a = 9.6747 \text{ \AA}$, $b = 13.3223 \text{ \AA}$ 和 $c = 9.5818 \text{ \AA}$, 与固相反应制备的 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 的晶格常数 $a = 9.6720 \text{ \AA}$, $b = 13.318 \text{ \AA}$ 和 $c = 9.5795 \text{ \AA}$ 基本符合^[39].

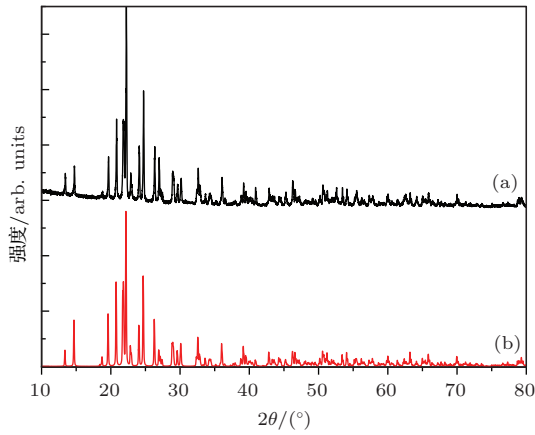


图1 (a) 激光合成 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的XRD图谱; (b) $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的标准XRD图谱 (ICDD-JCPDS-PDF No. 20838)

图3(a)—(c)是根据不同温度下的XRD数据计算得到的激光烧结 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的晶格常数随温度的变化. 随着温度的升高, 其 a 轴

和 c 轴表现出明显的收缩, 而 b 轴则表现出明显的膨胀. 由变温XRD数据计算得到其轴向和体膨胀系数分别为 $\alpha_a = -8.04 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_b = 4.66 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = -6.14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_v = -9.53 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (300—880 K). 由此得到线膨胀系数为 $\alpha_l = -3.18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. 图3(d)是用热膨胀仪测得的激光烧结 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 陶瓷块体的相对长度随温度的变化, 计算得到激光烧结 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 陶瓷块体的线膨胀系数为 $-9.53 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

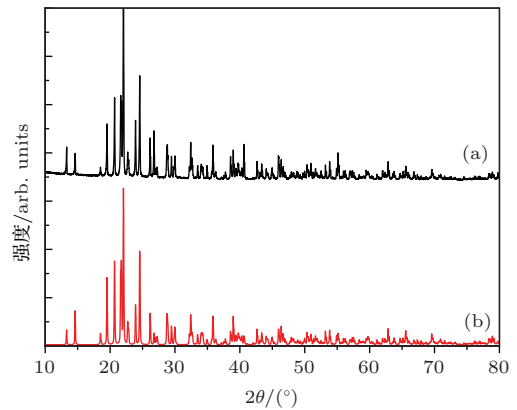


图2 (a) 激光合成 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 的XRD图谱; (b) $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 的标准XRD图谱 (ICDD-JCPDS-PDF No. 50941)

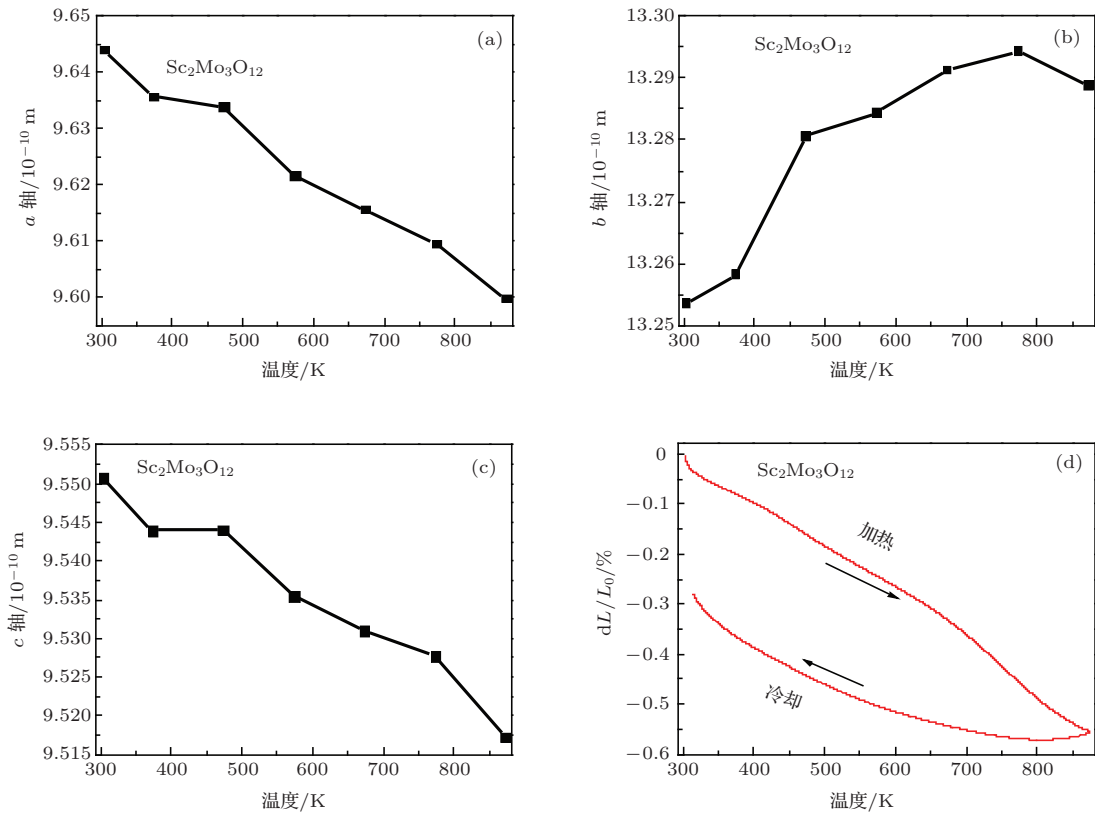


图3 激光合成 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的晶格常数(a)—(c)和相对长度(d)随温度的变化

图 4(a)—(d) 分别是激光烧结 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 的晶格常数和相对长度随温度的变化. 其轴向和线膨胀性质与 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 类似, 其 a 轴和 c 轴随着温度的升高而收缩, 而 b 轴则随着温度的升高而膨胀. 由变温 XRD 数据计算得到其轴向和体膨胀系数分别为 $\alpha_a = -6.63 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_b = 4.03 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = -3.98 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_v = -6.57 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (300—873 K). 由此得到线膨胀系数为 $\alpha_1 = -2.19 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 与文献 [36] 报道的值 $\alpha_1 = -2.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 一致. 用热膨胀仪测得的激光烧结 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 陶瓷块体的线膨胀系数为 $\alpha_1 = -6.73 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (300—673 K), $\alpha_1 = -12.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (673—1073 K).

两种测试方法均证明激光合成的 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 和 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 陶瓷的负热膨胀性质, 但用热膨胀仪得到的负热膨胀系数更大. XRD 给出的是从晶格常数计算得到的本征热膨胀系数, 而热膨胀仪得到的陶瓷块体的线膨胀系数, 与陶瓷块体的微观结构如微裂纹等有关. 文献报道的用热膨胀仪测得的固相烧结的不同 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 陶瓷棒的线膨胀系数不同, $\alpha_1 = -6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ — $11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [39]. 图 3(d) 和图 4(d) 表明, $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 和 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 陶瓷的加热与冷却过程的热膨胀曲线并不重合, 说

明存在明显的热滞现象.

3.2 拉曼光谱分析

图 5(a)—(c) 分别是原料 MoO_3 , Sc_2O_3 和激光烧结合成 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的拉曼光谱. 原料 MoO_3 最强的拉曼峰位于 819 和 996 cm^{-1} , Sc_2O_3 的最强峰位于 418 cm^{-1} , 它们在激光烧结合成的 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 样品中没有出现. 图 6(a) 和 (b) 分别是原料 WO_3 和激光烧结合成 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 的拉曼光谱. 原料 WO_3 最强的拉曼峰位于 718 和 807 cm^{-1} , 在激光烧结合成的 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 样品中没有出现 WO_3 和 Sc_2O_3 的特征拉曼峰. 这进一步证明了用激光烧结合成的 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 和 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 样品具有较高的纯度.

正交相的 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 是由 ScO_6 八面体和 MoO_4 四面体/ WO_4 四面体共顶角的框架结构组成, Sc 和 Mo/W 分别位于八面体和四面体的中心, 如图 7 所示. 因此它们的拉曼振动模包括 ScO_6 八面体和 MoO_4 四面体的内振动 (对称和反对称伸缩振动、对称和反对称弯曲振动) 和外振动模 (多面体的平动和天平动模). 每个晶胞中含有 4 个分子, 68 个元素, Sc^{3+} 占据 C_1 对称位, 8 个 MoO_4

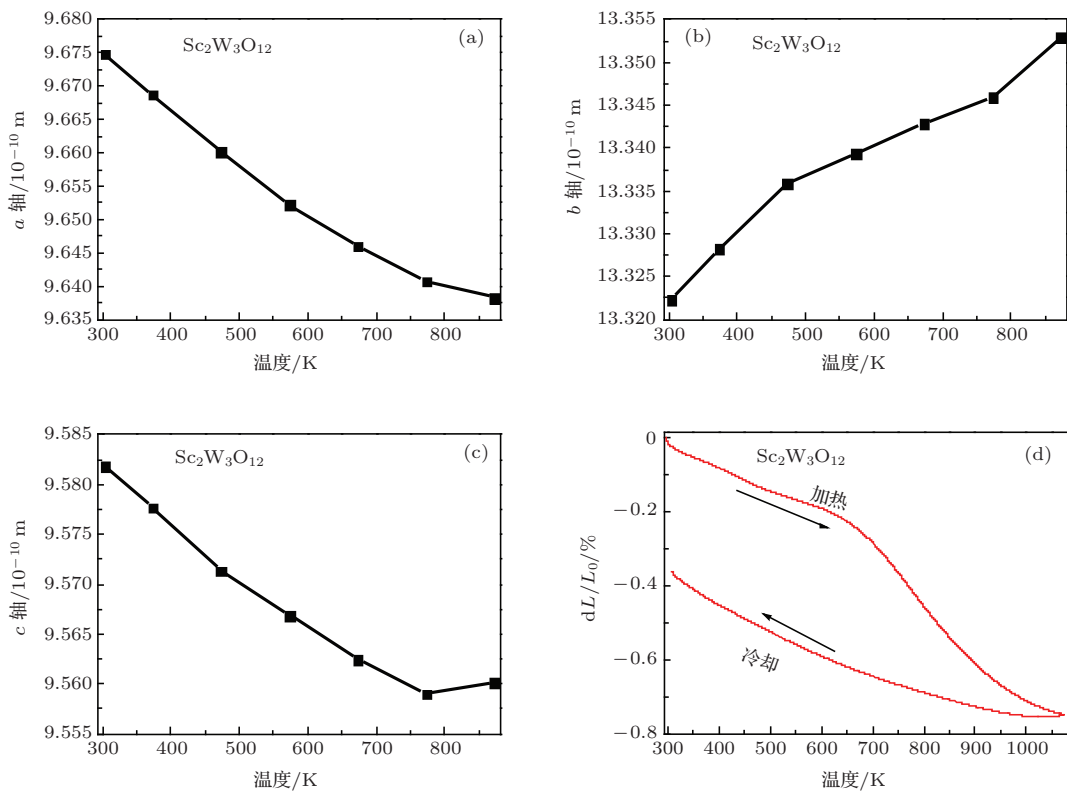


图 4 激光合成 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 的晶格常数 (a)—(c) 和相对长度 (d) 随温度的变化

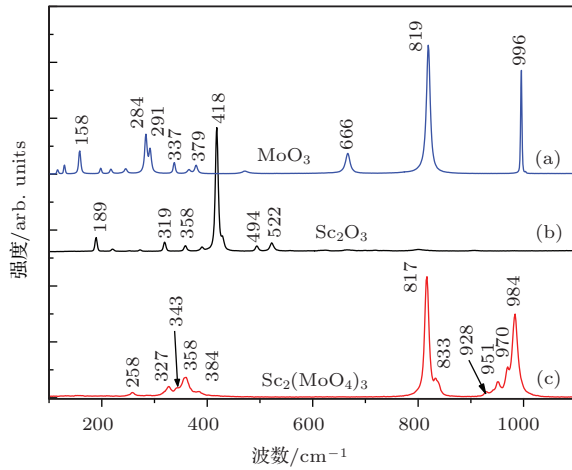


图5 原料及激光烧结合成 Sc₂(MoO₄)₃ 的拉曼光谱 (a) MoO₃; (b) Sc₂O₃; (c) Sc₂(MoO₄)₃

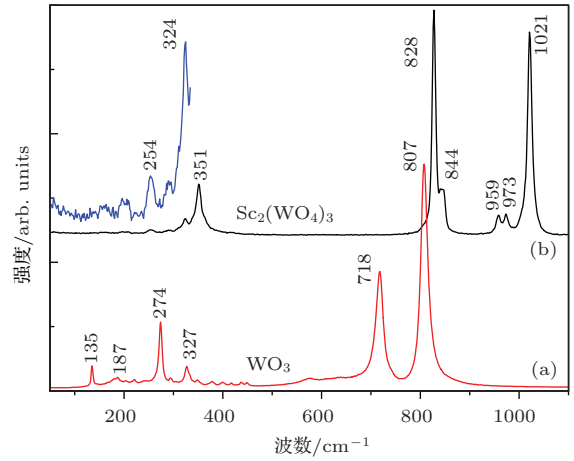


图6 WO₃ 和激光烧结合成 Sc₂(WO₄)₃ 拉曼光谱 (a) WO₃; (b) Sc₂(WO₄)₃

四面体 (WO₄ 四面体) 占据 C₁ 对称位, 另外 4 个占据 C₂ 对称位. 因子群分析给出布里渊区中心 204 个振动模的不可约表示为 [45]

$$\Gamma_{\text{tot}} = 25A_g + 26B_{1g} + 25B_{2g} + 26B_{3g} + 25A_u + 26B_{1u} + 25B_{2u} + 26B_{3u},$$

其中只有 A_g, B_{1g}, B_{2g} 和 B_{3g} 模是拉曼活性的, 包括 24 个伸缩振动模 (6A_g, 6B_{1g}, 6B_{2g} 和 6B_{3g}), 30 个弯曲振动模 (8A_g, 7B_{1g}, 8B_{2g} 和 7B_{3g}), 18 个天平动模 (4A_g, 5B_{1g}, 4B_{2g} 和 5B_{3g}), 18 个 MO₄²⁺ 四面体的平动模 (4A_g, 5B_{1g}, 4B_{2g} 和 5B_{3g}) 和 12 个 A³⁺ 离子的平动模 (3A_g, 3B_{1g}, 3B_{2g} 和 3B_{3g}). 这类结构 Raman 光谱的共同特征是在伸缩振动模和弯曲振动模之间 (400—800 cm⁻¹) 存在声子带隙 [46—48]. 由于 Mo—O/W—O 键的强度远大于 Sc—O 键, 且对称伸缩振动的能量大于反对称伸缩振动的能量, 因此, 1050—920 cm⁻¹

和 920—800 cm⁻¹ 的拉曼模可以分别指认为 MoO₄/WO₄ 四面体的对称和反对称伸缩振动模. 400—300 cm⁻¹ 的拉曼峰被指认为 MoO₄/WO₄ 四面体和 ScO₆ 八面体的弯曲振动. 更低波数的拉曼峰为多面体的平动和天平动模. 根据上述分析, 我们给出实验上所观察到的各振动模的位置和归属, 如表 1 所示.

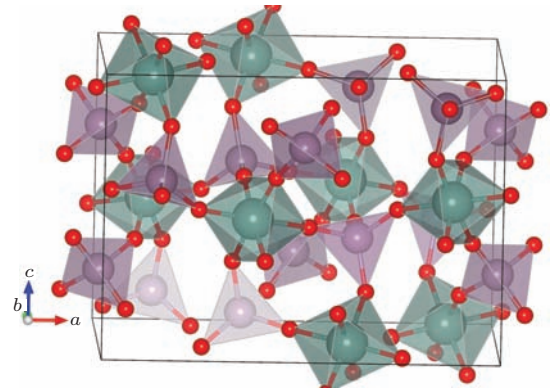


图7 (网刊彩色) 正交相 Sc₂(MoO₄)₃ 的结构示意图

表1 激光合成 Sc₂(MoO₄)₃ 和 Sc₂(WO₄)₃ 样品的拉曼峰及其归属

Sc ₂ Mo ₃ O ₁₂ /cm ⁻¹	Sc ₂ W ₃ O ₁₂ /cm ⁻¹	归属
984	1021	MoO ₄ /WO ₄ 四面体的对称伸缩振动模
970	973	
951	959	
928	924	
833	844	MoO ₄ /WO ₄ 的反对称伸缩振动模
817	828	
384	351	MoO ₄ /WO ₄ 四面体和 ScO ₆ 八面体的弯曲振动
358	324	
343	—	
327	—	
258	291	多面体的平动和天平动模
150	254	
—	206	
—	196	
—	77	

图8和图9分别是 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 和 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 的变温拉曼光谱. $\text{A}_2(\text{MO}_4)_3$ 系列材料大部分随着温度的升高拉曼光谱发生显著变化. 当 A^{3+} 离子半径较小时(如 Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}), 室温下结晶为单斜相, 在高温下转变为正交相; 当 A^{3+} 离子半径较大时(如 Lu^{3+} , Yb^{3+} , Y^{3+}), 室温下结晶为正交相, 但具有显著的吸水性, 形成三水化合物. 无论是相变还是吸放水过程都会引起拉曼光谱的显著变化[13,14,46-48]. 从图8和图9可以看出, $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 和 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 的拉曼光谱随着温度的升高并没有出现类似其他化合物的明显变化, 说明 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 和 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 没有明显的吸水性.

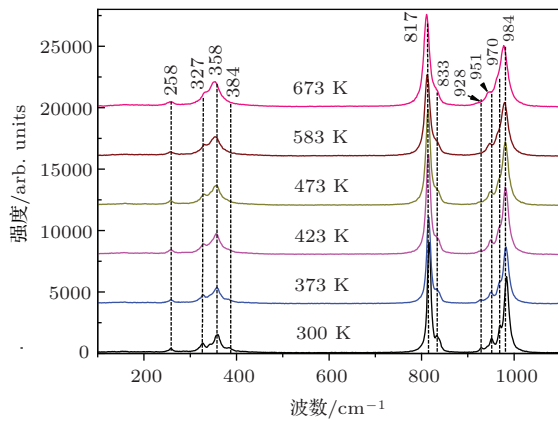


图8 (网刊彩色) $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的变温拉曼光谱

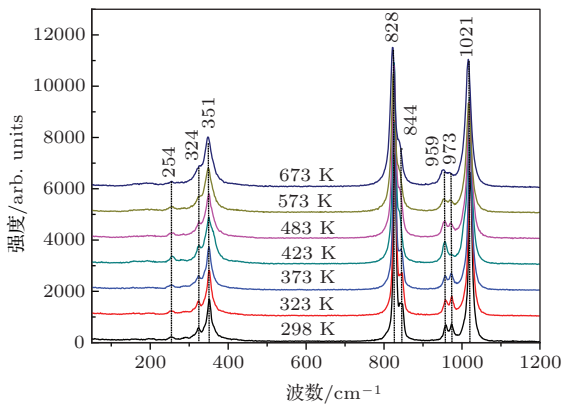


图9 (网刊彩色) $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 的变温拉曼光谱

图10和图11分别给出了 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 和 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 拉曼峰位置随温度的变化. 随着温度的升高, 大多数拉曼峰发生红移, 特别是对称和反对称伸缩振动模尤为明显, 但也有拉曼模发生蓝移, 如低波数的平动和天平动模. 这些低波数的拉曼模可以看作桥氧原子的横向振动或Sc和Mo/W原子相对于桥氧原子的平动或天平动. 之前我们对 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的拉曼光谱研究及第一性原理计算表

明, 这些低波数振动模的格林艾森参数为负值, 对负热膨胀起主要贡献[27,40].

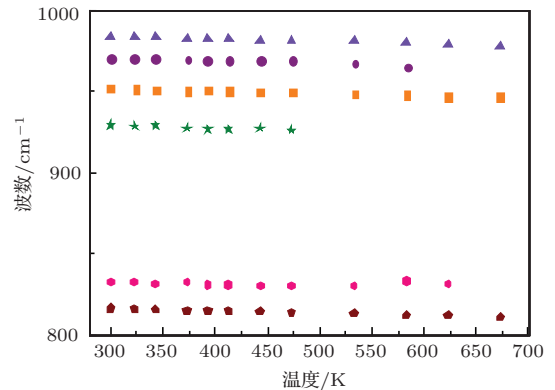
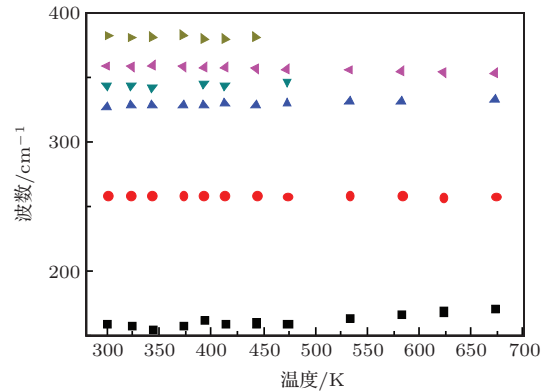


图10 (网刊彩色) 不同波数范围内, $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的拉曼峰位置随温度的变化

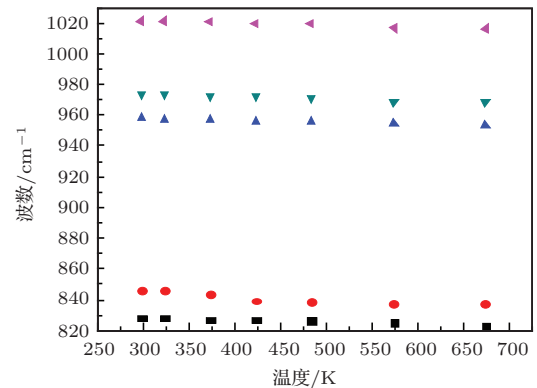
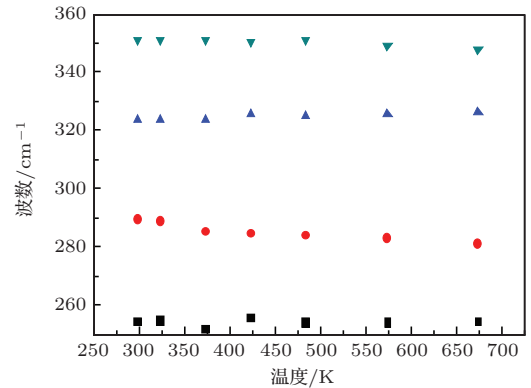


图11 (网刊彩色) 不同波数范围内, $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 的拉曼峰位置随温度的变化

虽然图8和图9的拉曼光谱表明 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 和 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 没有明显的吸水性,在373—347 K之间,一些拉曼峰的位置表现出异常变化(图10,图11),如低波数的拉曼模.这一温度范围与结晶水释放的温度范围相符合^[14,46],根据这些模位置随温度的变化及 $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ 吸放水过程对拉曼光谱影响的研究,我们推测 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 和 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 应该有非常微弱的吸水性,只是吸水量非常少,对拉曼光谱没有非常明显的影响.因此我们进一步对样品进行热分析(图12),在400 K左右样品的差热分析和热重分析图均没有发生明显变化,说明 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 和 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 即使有吸水性,也是非常弱的.

3.3 微观形貌与激光烧结合成机理

图13分别是用激光烧结合成的 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ ((a), (b))和 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ ((c), (d))材料的扫描电子显微镜图片.可以看出用 CO_2 激光烧结合成的 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 和 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 样品为致密块体,具有完全熔化状态下快速凝固形成的特征.

激光烧结合具有快速加热、快速凝固的特点.激光照射在样品上,原材料吸收入射激光的能量并将其转化为热能,使原料迅速加热到熔点以上,在激光光斑范围内形成熔池,原料在熔池内反应生成产物.由于熔池的温度是靠激光束能量转化来

维持的,在光束扫描过程中,一旦熔池离开光斑就会快速冷却而凝固.激光烧结合成 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 和 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 是一个快速过程,合成一个样品的时间仅需几秒到十几秒的时间,要得到较高的样品纯度,需要合理选取激光功率和扫描速度.过高的激光功率和较低的扫描速度会使样品出现烧蚀现象;而较低的激光功率和较快的扫描速度将会导致原料不能充分熔化,使反应不充分,产物不纯.由于 Sc_2O_3 的熔点为 2470°C ,由此可以推断,要使原料在烧结时间内充分反应,熔池的温度应该不低于 2470°C .

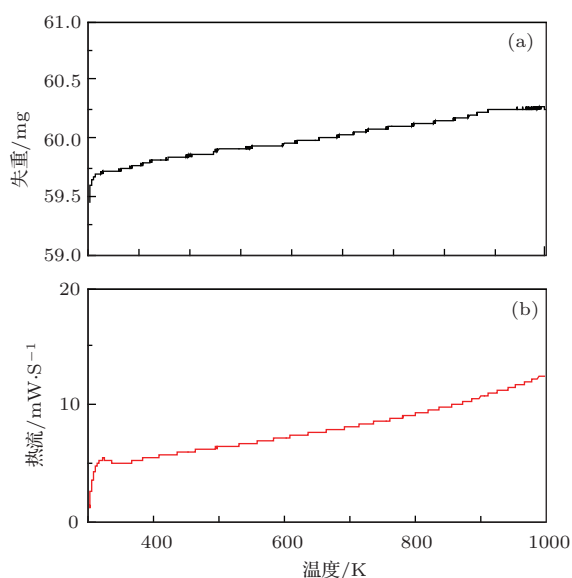


图12 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的(a)热重分析和(b)差热分析

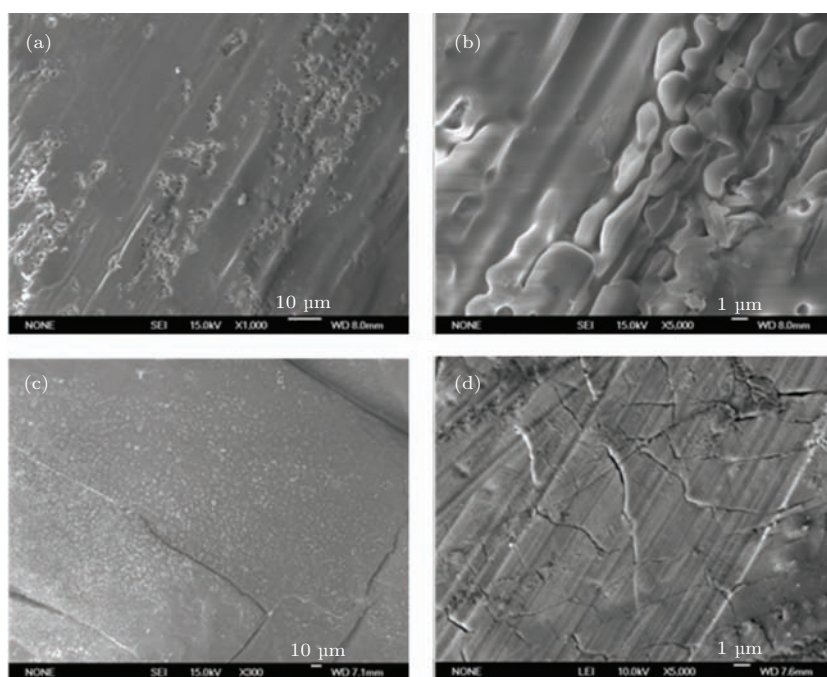


图13 CO_2 激光快速合成样品的扫描电子显微镜图 (a), (b) $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$; (c), (d) $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$

由于CO₂激光的光子能量(约117 meV)远远低于原料的带隙(几个eV),因此光热转化基本不太可能通过电子能级(能带)之间的跃迁进行,主要是通过激发声子,即振动能级之间的跃迁.图14给出了实验中所使用的CO₂激光的光子能量与原料Sc₂O₃, MoO₃, WO₃及产物Sc₂(MoO₄)₃和Sc₂(WO₄)₃的声子能级的相对位置.它们都有与CO₂激光的光子能量相近的声子能级,且在光子能量范围内存在大量的声子能级,因此Sc₂O₃, MoO₃和WO₃都可以高效吸收光子能量并将其转化为热能. Sc₂O₃具有与光子能量最接近的声子能级,而且非常容易激发高阶声子模,因此可发生单光子和多光子吸收. Sc₂O₃虽然具有最高的熔点,但其光热转化能力也是最高的,在激光作用下可使其快速融化并参与反应.由于化学反应在激光熔池内进行,原料分子吸收光能使其内能迅速增大,熔池内的分子具有较高的热力学动能、较小的运动阻力和较高的碰撞速率,这保证了反应的均匀、快速进行.这就是激光烧结快速合成Sc₂(MoO₄)₃和Sc₂(WO₄)₃的原理.

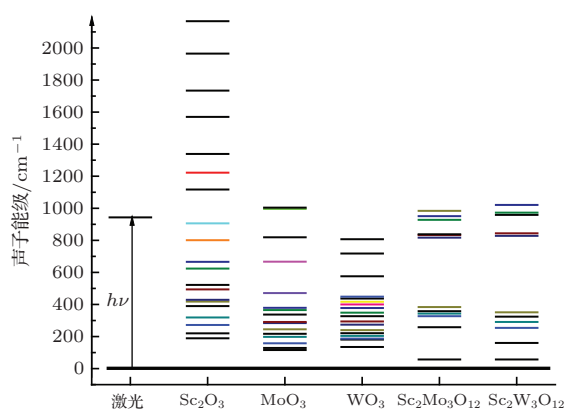


图14 (网刊彩色) CO₂激光的光子能量与Sc₂O₃, MoO₃, WO₃, Sc₂(MoO₄)₃和Sc₂(WO₄)₃的声子能级图

4 结 论

本文用CO₂激光烧结技术成功合成了负热膨胀材料Sc₂(MoO₄)₃和Sc₂(WO₄)₃,并用SEM, XRD和拉曼光谱分析了合成样品的微观形貌、结构和纯度,探讨了激光烧结技术合成材料的机理. XRD和拉曼光谱分析表明,所合成的材料为正交相结构,且具有较高的纯度;对Sc₂(MoO₄)₃和Sc₂(WO₄)₃的拉曼振动模进行了分析和归属.变温拉曼光谱分析表明,所合成的材料在室温以上没有

相变,但可能有微弱的吸水性;在对Sc₂O₃, MoO₃, WO₃, Sc₂(MoO₄)₃和Sc₂(WO₄)₃拉曼光谱分析的基础上,给出了激光光子能量及原料和合成产物的声子能级图.分析表明,激光光子能量转化为激发声子的能量是光热转化的主要通道,原料分子把吸收的激光能量转化为声子能量,并被加热融化.原料在熔池中反应并快速凝固形成最终产物.激光合成负热膨胀材料Sc₂(MoO₄)₃和Sc₂(WO₄)₃是快速绿色合成技术,合成一个样品的时间仅需几秒到十几秒.

参考文献

- [1] Mary T A, Evans J S O, Vogt T, Sleight A W 1996 *Science* **272** 90
- [2] Liang Y, Zhou H Y, Liang E J, Yuan B, Chao M J 2008 *Chin. J. Inorg. Chem.* **24** 1551 (in Chinese) [梁源, 周鸿颖, 梁二军, 袁斌, 晁明举 2008 无机化学学报 **24** 1551]
- [3] Miller W, Smith C W, Mackenzie D S, Evans K E 2009 *J. Mater. Sci.* **44** 5441
- [4] Liang E J 2010 *Rec. Pat. Mater. Sci.* **3** 106
- [5] Lind C, Coleman M R, Kozy L C, Sharma G R 2011 *Phys. Status Solidi B* **248** 123
- [6] Liang E J, Liang Y, Zhao Y, Liu J, Jiang Y J 2008 *J. Phys. Chem. A* **112** 12582
- [7] Liang E J, Wang S H, Wu T A 2007 *J. Raman Spectrosc.* **38** 1186
- [8] Guo X Y, Cheng C X, Zhang J, Liang E J 2011 *J. Light Scatter.* **23** 228 (in Chinese) [郭向阳, 程春晓, 张洁, 梁二军 2011 光散射学报 **23** 228]
- [9] Sahoo P P, Sumithra S, Madras G, Guru Row T N 2011 *Inorg. Chem.* **50** 8774
- [10] Yuan H L, Yuan B H, Li F, Liang E J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 226502 (in Chinese) [袁焕丽, 袁保合, 李芳, 梁二军 2012 物理学报 **61** 226502]
- [11] Guzman-Afonso C, Gonzalez-Silgo C, Gonzalez-Platas J, Torres M E, Lozano-Gorrin A D, Sabalisk N, Sanchez-Fajardo V, Campo J, Rodriguez-Carvajal J 2011 *J. Phys. Condens. Matter* **23** 325402
- [12] Marinkovic B A, Jardim P M, De Avillez R R, Rizzo F 2005 *Solid State Sci.* **7** 1377
- [13] Wang Z P, Song W B, Zhao Y, Jiang Y J, Liang E J 2011 *J. Light Scatter.* **23** 250
- [14] Li Z Y, Song W B, Liang E J 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 17806
- [15] Xiao X L, Cheng Y Z, Peng J 2008 *Solid State Sci.* **10** 321
- [16] Isobe T, Umezome T, Kameshima Y, Nakajima A, Okada K 2009 *Mater. Res. Bull.* **44** 2045
- [17] Shang R, Hu Q L, Liu X S, Liang E J, Yuan B, Chao M J 2012 *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **9** 1
- [18] Rashmi C, Shrivastava O P 2011 *Solid State Sci.* **13** 444
- [19] Xie D Y, Wang Z H, Liu X S, Song W B, Yuan B H, Liang E J 2012 *Ceram. Int.* **38** 3807

- [20] Wang X W, Huang Q Z, Deng J X, Yu R B, Chen J, Xing X R 2011 *Inorg. Chem.* **50** 2685
- [21] Amos T G, Sleight A W J 2001 *Solid State Chem.* **160** 230
- [22] Sanson A, Rocca F, Dalba G, Fornasini P, Grisenti R, Dapiaggi M, Artioli G 2006 *Phys. Rev. B* **73** 214305
- [23] Goodwin A L, Calleja M, Conterio M J, Dove M T, Evans J S O, Keen D A, Peters L, Tucker M G 2008 *Science* **319** 794
- [24] Ding P, Liang E J, Jia Y 2008 *J. Phys. Condens. Matter* **20** 275224
- [25] Li C W, Tang X, Munoz J A, Keith J B, Tracy S J, Abernathy D L, Fultz B 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 195504
- [26] Wang L, Yuan P F, Wang F, Sun Q, Liang E J, Jia Y 2012 *Mater. Res. Bull.* **47** 1113
- [27] Chen J, Fan L L, Ren Y, Pan Z, Deng J X, Yu R B, Xing X R 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 115901
- [28] Tong P, Wang B S, Sun Y P 2013 *Chin. Phys. B* **22** 067501
- [29] Higgins B, Graeve O A, Edwards D D 2013 *J. Am. Ceram. Soc.* **96** 2402
- [30] Liu F S, Chen X P, Xie H X, Ao W Q, Li J Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3350 (in Chinese) [刘福生, 陈贤鹏, 谢华兴, 敖伟琴, 李均钦 2010 物理学报 **59** 3350]
- [31] Suzuki T, Omote A 2004 *J. Am. Ceram. Soc.* **87** 1365
- [32] Li F, Liu X S, Song W B, Yuan B H, Cheng Y G, Yuan H L, Cheng F X, Chao M J, Liang E J 2014 *J. Solid State Chem.* **218** 15
- [33] Song W B, Liang E J, Liu X S, Li Z Y, Yuan B H, Wang J Q 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 126502
- [34] Marinkovic B A, Jardim P M, Ari M, Avillez R R, Rizzo F, Ferreira F F 2008 *Phys. Stat. Sol. B* **245** 2514
- [35] Liu X S, Cheng F X, Wang J Q, Song W B, Yuan B H, Liang E J 2013 *J. Alloy. Comp.* **553** 1
- [36] Yan X, Li M, Li J, Cheng X 2011 *Appl. Mech. Mater.* **66–68** 1808
- [37] Tyagi A K, Achary S N, Mathews M D 2002 *J. Alloys Comp.* **339** 207
- [38] Sumithra S, Umarji A M 2006 *Solid State Sci.* **8** 1453
- [39] Evans J S O, Mary T A, Sleight A W 1998 *J. Solid State Chem.* **137** 148
- [40] Evans J S O, Mary T A 2000 *Inter. J. Inorg. Mater.* **2** 143
- [41] Liang E J, Huo H L, Wang Z, Chao M J, Wang J P 2009 *Solid State Sci.* **11** 139
- [42] Liang E J, Wang J P, Xu E M, Du Z Y, Chao M J 2008 *J. Raman Spectrosc.* **39** 887
- [43] Liang E J, Wu T A, Yuan B, Chao M J, Zhang W F 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 3219
- [44] Zhang J, Yuan C, Wang J Q, Liang E J, Chao M J 2013 *Chin. Phys. B* **22** 087201
- [45] Paraguassu W, Maczka M, Souza Filho A G, Freire P T C, Melo F E A, Mendes Filho J, Hanuza J 2007 *J. Vibr. Spectrosc.* **44** 69
- [46] Liang E J, Huo H L, Wang J P, Chao M J 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 6577
- [47] Li Q J, Yuan B H, Song W B, Liang E J, Yuan B 2012 *Chin. Phys. B* **21** 046501
- [48] Song W B, Yuan C, Li Z Y, Zhao Y, Jiang Y J, Liang E J 2011 *J. Light Scatter.* **23** 346 (in Chinese) [宋文博, 袁超, 李志远, 赵艳, 蒋毅坚, 梁二军 2011 光散射学报 **23** 346]

Syntheses of negative thermal expansion materials $\text{Sc}_2(\text{MO}_4)_3$ ($M = \text{W}, \text{Mo}$) with a CO_2 laser and their Raman spectra*

Liang Yuan^{1)†} Xing Huai-Zhong¹⁾ Chao Ming-Ju²⁾ Liang Er-Jun²⁾

1) (College of Science, Donghua University, Shanghai 201620, China)

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

(Received 9 July 2014; revised manuscript received 11 August 2014)

Abstract

Negative thermal expansion materials $\text{Sc}_2(\text{MO}_4)_3$ ($M = \text{W}, \text{Mo}$) are synthesized with a CO_2 laser. It is shown that the synthesis of $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ or $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ by laser sintering is a rapid process so that a sample can be synthesized within a few or tens of seconds and has the characteristic of rapid solidification. X-ray diffraction and Raman spectrum analyses demonstrate that the synthesized $\text{Sc}_2(\text{MO}_4)_3$ ($M = \text{W}, \text{Mo}$) are crystallized into orthorhombic structures and each have a high purity. Temperature dependent Raman spectrum analysis suggests that the synthesized samples do not have phase transitions above room temperature but possibly have weak hygroscopicities. According to the Raman analyses of MoO_3 , WO_3 , $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$, and $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$, we draw a diagram describing their phonon energy levels and the photon energy of the laser, and then assess the mechanism of the synthesis by laser sintering. Transferring the laser photon energy to phonon energy is the channel of light-heat converting. The materials react in the molten pool and are solidified rapidly, forming the final products.

Keywords: negative thermal expansion material, synthesis, laser sintering, Raman spectroscopy

PACS: 81.20.-n, 61.66.-f, 65.40.-b, 78.30.-j

DOI: 10.7498/aps.63.248106

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11104252, 11405028), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20114101110003), the Fund for Science and Technology Innovation Team of Zhengzhou City, China (Grant No. 112PCXTD337), and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China.

† Corresponding author. E-mail: yliang@dhu.edu.cn