

正交相 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的制备与表征及其负膨胀行为的第一性原理研究

柴丰涛 岳继礼 邱吴劼 郭海波 陈丽江 施思齐

Preparation and characterization of orthorhombic $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ and first-principle study of its negative thermal expansion properties

Chai Feng-Tao Yue Ji-Li Qiu Wu-Jie Guo Hai-Bo Chen Li-Jiang Shi Si-Qi

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 056501 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.056501

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.056501>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I5>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

强激光照射对 2H-SiC 晶体电子特性的影响

Effect of intense laser irradiation on the electronic properties of 2H-SiC

物理学报.2015, 64(22): 227101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.227101>

Ti 掺杂 NbSe_2 电子结构的第一性原理研究

First-principles study on the electronic structure of Ti-doped NbSe_2

物理学报.2015, 64(20): 207101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207101>

Al Fe Mg 掺杂 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的电子结构和电化学性能的第一性原理研究

First-principles study of electronic structures and electrochemical properties for Al Fe and Mg doped $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$

物理学报.2015, 64(8): 087101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.087101>

HMX 不同晶型热膨胀特性及相变的 ReaxFF 分子动力学模拟

Thermal expansion behaviors and phase transitions of HMX polymorphs via ReaxFF molecular dynamics simulations

物理学报.2012, 61(24): 246501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.246501>

$\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$ 固溶体的相变与热膨胀性质的研究

Phase transition and thermal expansion properties of $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$

物理学报.2012, 61(22): 226502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.226502>

正交相 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的制备与表征及其负膨胀行为的第一性原理研究*

柴丰涛¹⁾²⁾ 岳继礼³⁾ 邱吴劼⁴⁾ 郭海波²⁾ 陈丽江¹⁾ 施思齐^{2)†}

1)(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

2)(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444)

3)(复旦大学激光化学研究所, 上海 200433)

4)(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

(2015年11月13日收到; 2015年12月31日收到修改稿)

采用水热合成法制备出 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 样品, 并用高温X-射线衍射、热重和差示扫描量热同步热分析仪对其进行表征, 发现样品在510 °C附近发生低温单斜相和高温正交相之间的可逆相变, 且正交相表现出负膨胀特征. 采用第一性原理计算了正交相 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的原子、电子结构以及声子谱、声子态密度, 并和可获得的实验结果进行了系统的比较. 结果显示正交相 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 中 MoO_4 四面体较之 FeO_6 八面体具有更强的刚性. 发现最低频的光学支处具有最负的格林乃森(Grüneisen)系数, MoO_4 四面体和 FeO_6 八面体相连的桥氧原子的横向振动、 FeO_6 八面体柔性扭曲转动以及 MoO_4 四面体的刚性翻转共同导致了 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 负膨胀现象的发生.

关键词: $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 声子模, 负膨胀, 第一性原理

PACS: 65.40.De, 71.15.-m, 32.30.Rj

DOI: 10.7498/aps.65.056501

1 引言

自然界中具有正膨胀性质的材料体积会随着温度升高发生膨胀, 然而这种性质往往会导致材料疲劳断裂、老化脱落等失效现象, 进而限制其在光电通讯、精密机械等领域的应用, 最为直观的例子就是热膨胀现象直接导致数控火焰切割机精度下降. 另一方面, 也存在一些材料的体积会随着温度升高发生收缩, 即负膨胀性质, 其中不胀钢 $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ 就是现实生活中调节材料膨胀系数最具代表性的例子^[1]. 通过研究负膨胀材料的膨胀机理进而指导实验掺杂改性制备出超低膨胀系数的材料或零膨胀材料^[2-9], 将对于拓展材料在精密仪器、电子器件、建筑材料等领域的应用范围, 具有重

要的推动作用.

随着1996年Sleight等^[10]报道 ZrW_2O_8 在宽温度范围0.3—1050 K内具有负膨胀行为以来, 负膨胀材料由于其特殊的科学研究和应用价值受到越来越多的关注. 目前发现的负膨胀材料主要有以 ZrW_2O_8 为代表的 AM_2O_8 系列、以 Mn_3GaN 为代表的磁性材料系列、以 $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 为代表的 $\text{A}(\text{CN})_2$ 系列^[11]、菱沸石为代表的沸石系列^[12]、以石墨为代表的二维^[13]和以Bi纳米线为代表的一维等^[14]低维系列材料. 1997年, Sleight等^[15]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)为化学通式的稀土钨酸盐或钼酸盐负热膨胀材料和以 AV_2O_7 为通式的钒酸盐系列的负热膨胀材料. 针对上述材料, 目前在文献中已明确提出的负膨胀机理主要有桥氧原子的横向振动机理(其中包括

* 国家自然科学基金(批准号: 51372228)和上海浦江人才计划(批准号: 14PJ1403900)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sqshi@shu.edu.cn

刚性单元旋转模型)^[16]、磁容积效应机理(magnetovolume effect, MVE)^[17]、阳离子迁移机理^[18]和相变收缩机理^[19],如图1所示.桥氧原子的横向振动机理能较好地解释 ZrW_2O_8 材料的负膨胀行为^[16],但并不是所有的 AM_2O_8 系列负膨胀材料中桥氧单元和 $Zr-O-W$ 类似具有接近 180° 的夹角,所以不能很好地解释 AM_2O_8 系列材料的负膨胀性质.磁容积效应针对的是具有磁致伸缩效应的磁性材料,如反钙钛矿结构的 Mn_3GaN , $La(Fe,Si)_{13}$ 等.阳离子迁移机理适合解释 β -锂霞石类型的骨架结构在升温过程中由于阳离子从四面体空隙迁移至八面体空隙造成的体积变化^[18]. $PbTiO_3$ 材料在发生铁电相变过程中体积逐渐缩小^[20],这是由于 $Pb-O$ 和 $Ti-O$ 电子轨道杂化引起自发极化,随着温度的升高自发极化削弱点阵畸变,使得四方相到立方相的转变时,其中八面体更趋于规则化导致的,相变收缩机理能比较好地解释这类负膨胀现象.在 $A_2M_3O_{12}$ 这一类属材料中, A^{3+} 为过渡金属或稀土金属离子,形成 AO_6 八面体结构, M^{6+} 为 W^{6+} 或 Mo^{6+} 形成 MO_4 四面体结构,其中四面体和八面体共顶角或共边相连. $A_2M_3O_{12}$ 系列材料一般具有单斜和正交两种构型,单斜相随着温度的升高发生相变成为正交相,且其负膨胀行为多表现于共顶角相连的正交相开放框架结构中.这样的结构特点和Sleight等^[10]报道负膨胀材料 ZrW_2O_8 不同, ZrW_2O_8 中 ZrO_6 八面体每个顶角的O原子都与 WO_4 四面体共享,但 WO_4 四面体只有三个顶角的O原子与 ZrO_6 八面体共享,第四个O原子只与W相连,形成“W—O—”悬挂键.这样会使 ZrW_2O_8 具有更大的自由度,且多面体更容易扭动.因此, $A_2M_3O_{12}$ 材料的负膨胀机理的探究应该更多集中于晶胞内部多面体的相互耦合作用.

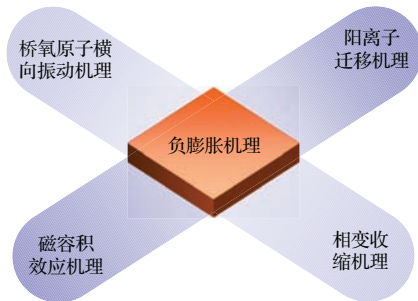


图1 四种主要负膨胀机理

Fig. 1. Four main negative thermal expansion mechanism.

围绕着 $A_2Mo_3O_{12}$ 在一定温度范围内的负膨胀行为,已经有许多相关的实验研究. Tyagi 等^[21]

使用热膨胀仪测量了 $A_2(MoO_4)_3$ ($A = Fe, Cr, Al$)的体积与温度之间的关系曲线,发现随着温度的升高 $A_2(MoO_4)_3$ 发生从单斜相到正交相的相转变,相转变前体积随温度升高膨胀,相转变后体积随温度升高反而收缩, $Fe_2(MoO_4)_3$, $Cr_2(MoO_4)_3$ 和 $Al_2(MoO_4)_3$ 的相变温度分别为773, 623和473 K,其负膨胀系数分别为 -14.82×10^{-6} , -9.39×10^{-6} 和 $-2.83 \times 10^{-6} K^{-1}$,并提出负膨胀行为和 A^{3+} 的半径以及电负性有关. A^{3+} 半径越大,其构型的负膨胀现象越明显,随着八面体中心金属元素电负性的增加,氧原子电子云密度减小,金属与氧原子之间的作用力变大,而氧原子之间的排斥力减小,这样就改变了材料的负膨胀性质. Evans等^[22]利用中子衍射技术表征 $Sc_2(WO_4)_3$ 在10—450 K范围内晶胞参数、键长和键角的变化,并提出桥氧原子的横向振动引起其负膨胀的主要原因. Wang等^[23]采用拉曼光谱技术研究了 $A_2M_3O_{12}$ ($A = Al, Cr, Fe, Y$ 和 Yb)系列负膨胀材料,发现 $Y_2Mo_3O_{12}$ 和 $Yb_2Mo_3O_{12}$ 具有强的吸水性,结晶水的存在导致其内部振动模式受到抑制,使其失去负膨胀性质. $Al_2Mo_3O_{12}$, $Cr_2Mo_3O_{12}$ 和 $Fe_2Mo_3O_{12}$ 单斜相的拉曼光谱分别在1028, 998, 992 cm^{-1} 有最高频对称伸缩振动峰,但单斜相转变为正交相后,这些峰消失. Wu等^[24]通过研究 $Lu_{2-x}Fe_xMo_3O_{12}$ 化合物中Lu和Fe含量的变化,得出 $Lu_{1.3}Fe_{0.7}Mo_3O_{12}$ 化合物在200—400 $^\circ C$ 温度区间内为零膨胀材料. 2013年, Song等^[25]在正交相 $Cr_2Mo_3O_{12}$ 中掺入一定比例的Zr, Mg后发现随着 $(ZrMg)^{6+}$ 含量的增加,材料的线膨胀系数减小. 随后Song等^[26]在 $Fe_2(MoO_4)_3$ 中通过掺入金属Zr, Mg来降低材料的相变温度,使得合成的 $Fe_{0.4}(ZrMg)_{0.85}Mo_3O_{12}$ 在低至103 K的温度下保持正交相,且合成在200—400 $^\circ C$ 范围内接近零膨胀的 $Fe_{0.3}(ZrMg)_{0.85}Mo_3O_{12}$ 材料. 最近Yue等^[27]关于 $Fe_2(MoO_4)_3$ 中嵌入碱金属离子作为二次电池正极材料的工作,认为嵌Li和Na的过程分为两相和固溶体反应,这与 $Fe_2(MoO_4)_3$ 的负膨胀行为是否存在某种关联,还有待进一步研究. 至此,实验工作者对于 $A_2M_3O_{12}$ 类负膨胀材料的实验表征、掺杂改性取得了一些成果,而 $A_2M_3O_{12}$ 类材料负膨胀性质的深层物理机理还需要新的研究方法进行阐释.

计算机技术的发展使得基于密度泛函理论的第一性原理计算对于 $A_2M_3O_{12}$ 类材料负膨胀机理

的探究成为可能. Gava 等^[28]采用第一性原理计算并结合基于准谐近似的德拜-爱因斯坦模型研究 $Zr_2W_2O_8$ 的负膨胀行为, 提出了可通过选取布里渊区中心点处来分析开框架结构的负膨胀性质的观点, 得到最低频光学支在 46 cm^{-1} 处具有最负的 Grüneisen 系数. 对于二维结构负膨胀材料, Huang 等^[29]针对单层 MoS_2 薄膜采用第一性原理计算证实了二维 MoS_2 能稳定存在, 且同时阐明了薄膜中非正交 Mo—S 共价键有利于负 Grüneisen 系数的出现. Wang 等^[30]采用第一性原理计算并结合微扰理论研究了 $Y_2(MoO_4)_3$ 的负膨胀行为, 提出结构中桥氧原子的横向振动以及多面体的扭转是导致 $Y_2(MoO_4)_3$ 负膨胀的主要原因. 针对 $A_2M_3O_{12}$ 类材料负膨胀性质的第一性原理研究还不深入, 对于正交相 $Fe_2(MoO_4)_3$ 负膨胀性质的第一性原理计算尚未见报道, 而正交相 $Fe_2(MoO_4)_3$ 负膨胀性质的微观机理讨论将有助于了解材料内部结构, 指导实验改性研究.

本文通过水热法合成常温下呈现单斜相的 $Fe_2(MoO_4)_3$ 材料, 利用高温 X-射线衍射 (XRD)、热重和差示扫描量热 (TG-DSC) 同步热分析仪研究其相变过程以及正交相呈现的负膨胀行为. 进一步, 通过第一性原理计算并结合有限位移法研究正交相 $Fe_2(MoO_4)_3$ 的声子谱, 在高对称 Γ 点所对应负的 Grüneisen 系数分布, 分析其晶格内部多面体的耦合关系, 提出了引起 $Fe_2(MoO_4)_3$ 负膨胀行为的微观机理. 本文关于 $Fe_2(MoO_4)_3$ 负膨胀机理的研究思路对 $A_2M_3O_{12}$ 这一类负膨胀材料的具有启示和推动作用.

2 实验方法和计算细节

2.1 样品制备

采用水热法制备 $Fe_2(MoO_4)_3$ 粉体^[31]: 选用分析纯试剂 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 为原料, 按照摩尔比 14 : 3 的比例称取药品并分别溶解于去离子水中, 充分搅拌溶解, 然后将钼酸铵水溶液缓慢加入到硝酸铁水溶液中, 边搅拌边使用 1 mol/L 的 HNO_3 溶液调节 pH=1—2, 然后转移至水热反应釜中, 在 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 温度条件下反应 12 h, 样品经离心干燥后得到浅绿色的 $Fe_2(MoO_4)_3$ 粉体.

2.2 表征方法

采用 Bruker D8 Advance 3 kW X 射线衍射仪表征 $Fe_2(MoO_4)_3$ 的 XRD 谱与温度之间的依赖关系, 辐射源为 Cu $K\alpha$, 从室温 ($25\text{ }^\circ\text{C}$) 开始进行升温测试, 测试温度分别为 25, 200, 300, 400, 530, 590, 650, $710\text{ }^\circ\text{C}$, 在每个温度点测试前保温 10 min, 扫描范围为 $10^\circ\text{--}50^\circ$, 扫描速率为 $1^\circ/\text{min}$. 采用衍射仪配套的 TOPAS 软件进行结构精修以得到 $Fe_2(MoO_4)_3$ 样品在各个温度点时的晶胞参数和晶胞体积. 热重-差示量热分析测试由德国耐驰 STA449F3 型 TG-DSC 同步热分析仪完成, 在 $30\text{--}560\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内测试 Ar 气氛环境下的 DSC 和 TG 曲线, 升温 and 冷却速度均为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.3 模型构建和计算方法

选用属于 D_{2h}^{14} 点群和 $Pbcn$ (No. 60) 空间群的正交晶系 $Fe_2(MoO_4)_3$ 晶体来构建计算超晶胞, 每个晶胞含有 4 个 $Fe_2(MoO_4)_3$ 单元, 共 68 个原子. 图 2 所示^[32]的 $Fe_2(MoO_4)_3$ 晶体结构示意图表明, Fe 与其周围 6 个氧原子配位形成 FeO_6 八面体, Mo 与其周围 4 个氧原子配位形成 MoO_4 四面体, Mo—O—Fe 形成桥氧单元, 角度接近 180° . 每个八面体和周围六个四面体连接, 每个四面体和周围四个八面体共用其顶角.

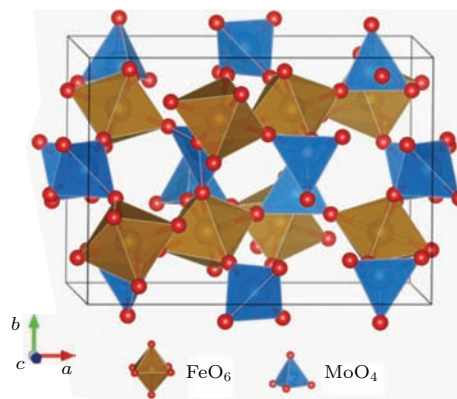


图 2 (网刊彩色) 正交相 $Fe_2(MoO_4)_3$ 的晶体结构图
Fig. 2. (color online) The crystalline structure of orthorhombic $Fe_2(MoO_4)_3$.

计算采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 离子核和电子之间的相互作用采用凝聚芯投影缀加波法 (projector-augmented wave method, PAW)^[33], 使用的计算软件包是 VASP (Vienna *ab-initio* simulation package)^[34]. $Fe-3d^7 4s^1$, $Mo-4d^5 5s^1$, $O-2s^2 2p^4$ 被视为价电子. 电

子间相互作用的交换关联函数采用广义梯度近似(GGA)的Perdew-Burke-Ernzerhof泛函处理^[35]. 为描述Fe-3d电子之间的库仑作用,采用Liechtenstein等^[36]提出的旋转不变方法(rotationally invariant approach)在GGA中增加Hubbard参数 U (GGA+ U),这里 $U_{\text{eff}} = 4.3$ eV^[37]. 电子波函数用平面波展开,平面波动能的截断能为750 eV,采用 $2 \times 3 \times 3$ (原胞)或 $1 \times 1 \times 1$ ($2 \times 2 \times 2$ 超晶胞)Monkhorst-Pack类型的 k 点进行布里渊区积分^[38],其高斯展宽为0.05 eV. 这些参数都保证总能收敛到单个原子的能量为0.01 meV. 晶胞中所有晶格参数、所有原子位置完全弛豫,电子自洽步能量收敛标准为 1×10^{-7} eV,原子受力收敛标准为0.005 eV/Å. 通过计算得到晶胞实验体积附近一系列晶胞体积对应的能量,采用Birch-Murnaghan状态方程^[39]拟合的方法拟合出晶胞平衡体积.

为了计算声子色散关系和声子态密度,使用Phonopy软件^[40]在结构优化的基础上采用Parlinski等^[41]提出的有限位移法进行计算. 由指定的原子位移0.01 Å导致周围原子上的受力可以通过Hellmann-Feynman定理算出. 为了精确求解Hellmann-Feynman力,我们增加了反方向的位移,由此产生的位移数目为52. 整合这些受力可以构建力场常数矩阵和动力学矩阵,采用基于简谐近似的直接方法求解动力学矩阵^[42]. 为了避免由于周期性边界条件引起的镜像原子相互作用,我们构建 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞计算力常数矩阵. 选取布里渊区 $1 \times 1 \times 1$ 的单 q 点计算声子态密度.

对应于超晶胞在每个体积时的声子本征模是利用第一性原理的方法由力常数矩阵求得,而热力学量是由准谐近似模型估算. 在准谐近似框架下,亥姆霍兹自由能表达式为

$$F(T, V) = E_{\text{static}}(V) + F_{\text{vib}}(T, V), \quad (1)$$

其中 $E_{\text{static}}(V)$ 为各原子在平衡位置振动的晶体总能量, $F_{\text{vib}}(T, V)$ 为亥姆霍兹振动自由能,可表示为

$$F_{\text{vib}}(T, V) = \sum_i \left[\frac{1}{2} \hbar \omega_i + k_B T \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}} \right) \right], \quad (2)$$

其中 ω_i 为第 i 支声子支的频率. 由于存在非谐振动,体积改变时,频率也会变化,以至于频率也是体积的函数,因此可得状态方程为

$$P = - \frac{\partial E_{\text{static}}(V)}{\partial V}$$

$$- \frac{1}{V} \sum_k \left(\frac{1}{2} \hbar \omega_i + \frac{\hbar \omega_i}{e^{\hbar \omega_i / (k_B T)} - 1} \right), \quad (3)$$

Grüneisen假定 $\gamma = -\frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln V}$ 是一个对所有振动模式都相同的且与温度无关的常数,所以,可将求和号内的平均能用 \bar{E} 表示,得到Grüneisen状态方程:

$$P = - \frac{\partial E_{\text{static}}(V)}{\partial V} + \gamma \frac{\bar{E}}{V}. \quad (4)$$

另一方面,热膨胀系数和体积弹性模量分别定义为

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (5)$$

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T. \quad (6)$$

根据以上(4)–(6)式,即可得膨胀系数和Grüneisen系数的关系:

$$\alpha = \gamma \frac{C_V}{BV}, \quad (7)$$

式中 γ 是Grüneisen系数, V 是固体的体积, C_V 是定容热容量. 考虑到(5)–(7)式中 C_V , B 和 V 都是正值,因此,Grüneisen系数的符号代表着材料的正膨胀(+)和负膨胀(-)行为^[43].

其中原子振幅的计算公式如下:

$$u^\alpha(jl, t) = \left(\frac{\hbar}{2Nm_j} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\mathbf{q}, v} [\omega_v(\mathbf{q})]^{-\frac{1}{2}} \times [\mathbf{a}_v(\mathbf{q}) \exp(-i\omega_v(\mathbf{q})t) + \mathbf{a}'_v(-\mathbf{q}) \exp(i\omega_v(\mathbf{q})t)] \times \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(jl)) \mathbf{e}_v^\alpha(j, \mathbf{q}), \quad (8)$$

式中 j 和 l 表示第 l 晶胞内的第 j 个原子位, t 表示时间, α 表示坐标轴, m 表示原子质量, N 代表晶胞数目, \mathbf{q} 表示波矢, v 表示声子模式编号, \mathbf{e} 表示第 l 晶胞内的第 j 个原子的极化矢量, ω 表示声子频率, \mathbf{a}'_v 和 \mathbf{a}_v 分别表示声子产生和湮灭的算符. 通过Phonopy软件完成计算拟合,获得原子振幅信息.

3 结果与讨论

3.1 Fe₂(MoO₄)₃的XRD谱与温度的依赖关系

图3显示了在Ar气氛下测得的Fe₂(MoO₄)₃样品热重和差示扫描量热曲线,图中上面的曲线表示样品重量的百分比,可以看出,在25–550 °C温度范围内,样品重量几乎没发生变化,说明材料并不包含结晶水. 差示扫描量热曲线显示,在510 °C附近出现明显的吸热峰,意味着Fe₂(MoO₄)₃在510 °C附近发生了结构相变.

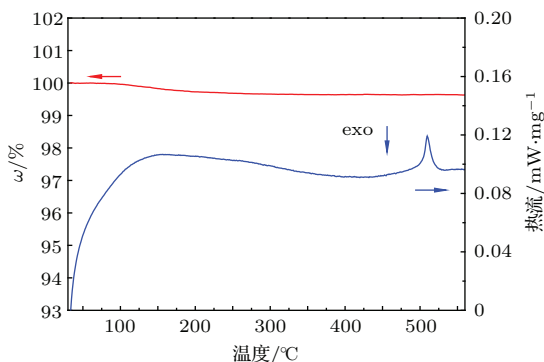


图3 Fe₂(MoO₄)₃ 样品在 Ar 气氛下测量得到的 TG-DSC 曲线

Fig. 3. The TG-DSC curve of Fe₂(MoO₄)₃ sample in an Ar atmosphere.

图4给出了 Fe₂(MoO₄)₃ 在相变温度 510 °C 前后各 4 个温度点的 XRD 衍射曲线, 通过与标准 PDF 卡片对比, 发现相变前后 Fe₂(MoO₄)₃ 均为纯相, 且相变前为单斜相(空间群: *P2₁/a*) 构型, 相变后为正交相(空间群: *Pbcn*) 构型. 图5显示了通过

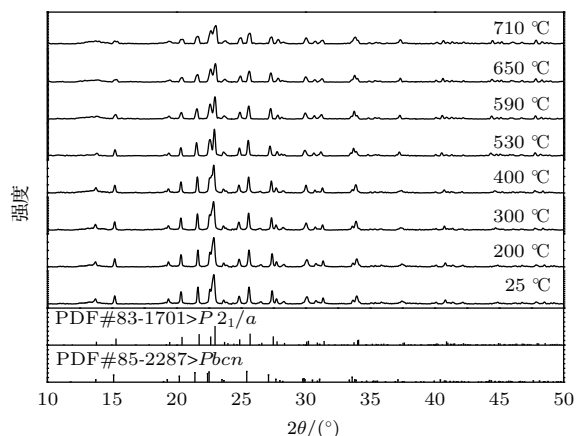


图4 单斜和正交相 Fe₂(MoO₄)₃ 的高温 XRD 谱

Fig. 4. The High temperature XRD spectra of monoclinic and orthorhombic Fe₂(MoO₄)₃ phases.

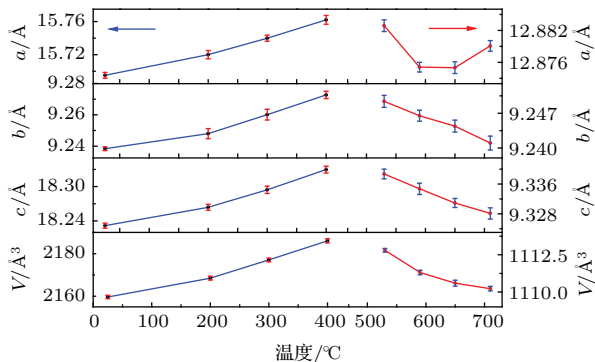


图5 Fe₂(MoO₄)₃ 样品不同温度下 XRD 谱精修得到的晶胞参数

Fig. 5. Lattice parameters refined from XRD spectra of Fe₂(MoO₄)₃ sample at various temperature.

精修 XRD 衍射谱数据得到的晶格常数 *a*, *b*, *c* 和晶胞体积 *V* 与温度的依赖关系, 其中单斜相在 25, 200, 300 和 400 °C 四个温度点处精修得到的 β 值分别为 125.21°, 125.24°, 125.26° 和 125.31°. 从图中可以看出, 在低于 510 °C 时, 随着温度的升高, 单斜相 Fe₂(MoO₄)₃ 晶胞参数 *a*, *b*, *c* 各向同性地增大, 体积也随着膨胀. 相反地, 在高于 510 °C 时, 随着温度的升高, 正交相 Fe₂(MoO₄)₃ 的晶胞参数呈现各向异性变化的行为, 其中 *b*, *c* 逐步缩小, *a* 则先缩小后稍微伸长, 体积则随着温度的升高而减小, 即出现了负膨胀的性质.

3.2 正交相 Fe₂(MoO₄)₃ 的原子和电子结构

表1和表2分别列出了正交相 Fe₂(MoO₄)₃ 晶格参数(包括晶格常数、晶胞体积和 Wyckoff 位置坐标)的计算值和实验值[32], 结果显示, 计算值和实验值符合得非常好, 计算误差保持在 2% 以内. 晶胞内 Fe 有一个一般位置, Wyckoff 位置是 8d, 表示有 8 个等价 Fe 原子, Mo 有 2 个一般位置, Wyckoff 位置分别为 4c, 8d, 表示有 4 个等价 Mo(1) 原子, 8 个等价的 Mo(2) 原子, O 有 6 个一般位置, Wyckoff 位置都是 8d, 表示晶胞内 6 个一般位置对应各有 8 个等价的 O 原子.

表1 正交相 Fe₂(MoO₄)₃ 结构优化后的原子坐标

Table 1. The optimized atomic coordinates of orthorhombic Fe₂(MoO₄)₃.

	位置	X	Y	Z
Fe	8d	0.3808	0.2495	0.4652
Mo1	4c	0	0.4742	0.2500
Mo2	8d	0.3551	0.3959	0.1177
O1	8d	0.1410	0.0840	0.0915
O2	8d	0.0637	0.3653	0.1239
O3	8d	0.2583	0.3190	0.0086
O4	8d	0.4075	0.0848	0.3349
O5	8d	0.4755	0.3205	0.0727
O6	8d	0.3301	0.3618	0.2999

表2 Fe₂(MoO₄)₃ 正交相结构优化后晶胞参数和实验值[32]的对比

Table 2. The comparison of the calculated lattice parameters and the experimental values[32].

	<i>V</i> ₀ /Å ³	<i>a</i> /Å	<i>b</i> /Å	<i>c</i> /Å
计算值	1178.42	13.1437	9.4228	9.5204
实验值	1110.55	12.8687	9.246	9.3336

图6给出了正交相 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的总电子态密度和分波电子态密度,从图中可以看出 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 为带隙1.82 eV的半导体,自旋向上和自旋向下电子态密度不对称,说明具有磁性,磁性是由Fe贡献的,Fe的磁矩为 $4.33\mu_B$.以费米能级作为参考零点,总的电子态密度谱图中导带部分的峰值主要集中在1.82—6.72 eV能量区间,价带部分主要有四个区域的峰,分别是-16.5, -6.9, -6.3以及-5.4—0 eV区间的峰.我们分析分波电子态密度的谱图:根据晶体场理论, Fe^{3+} 离子的价电子为稳定的半满壳层 $3d^5$,电子处于高自旋态,其中Fe-3d自旋向上轨道被全部占据,自旋向下轨道全部为空带.导带部分位于1.82—6.72 eV区间的电子态密度主要由Fe-3d态电子、Mo-4p/4d态电子和O-2p态电子贡献. Mo-4p/4d态电子和O-2p态电子杂化程度明显强于Fe-3d态电子和O-2p态电子的作用.价带部分-16.5 eV附近的峰主要来自O-2s态电子和Mo-4p/4d态电子的贡献,-6.9和-6.3 eV两个峰主要由Fe-3d, Mo-4d和O-2p电子态贡献.费米面附近价带部分-5.4—0 eV区间电子态密度峰主要由Mo-4d/4p态电子、Fe-3d态电子和O-2p态电子贡献,并且Mo-4d/4p态密度图与O-2p态密度图具有相同的带宽和类似的形状,两者杂化明显.并且O-2s态电子和Mo-4p态电子之间存在较强的相互作用.表明Mo—O键表现共价键性质,相比于O-2s和Mo-4p/4d态电子对价带和导带的贡献,Fe的3p和3d电子态对价带和导带的贡献小,所以 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 中Fe—O键强要弱于Mo—O键.

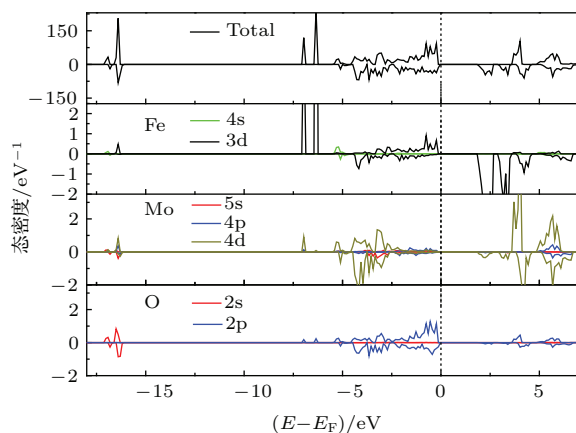


图6 (网刊彩色) $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 总的电子态密度和分波电子态密度

Fig. 6. (color online) Total and partial density of states (DOS) of $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. The vertical dashed line denotes the Fermi level.

为了更好地理解正交相 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的成键特性,我们给出了Fe和Mo与周围O之间的电荷密度分布.如图7所示,以Fe-O-Mo桥氧单元为平面做其电荷密度二维分布,其中颜色渐变表示电荷密度在0—4.382 $e/\text{\AA}^2$ 之间的变动.可以清晰地看出,Mo和O之间电荷主要局域在O周围,且它们之间电子云交叠明显,而Fe和O之间电子云密度小于0.4382 $e/\text{\AA}^2$ 交叠不明显,两者之间更倾向于形成了离子键.所以 MoO_4 四面体中的Mo—O键的强度要强于 FeO_6 八面体中的Fe—O键,和前面电子态密度分析结论一致.

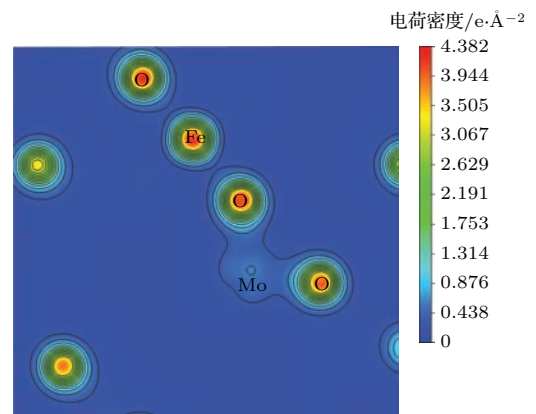


图7 (网刊彩色) $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 晶胞中以Fe-O-Mo桥氧单元为平面的电荷密度二维分布

Fig. 7. (color online) Two-dimensional distribution of the electronic charge density in Fe-O-Mo bridge oxygen unit.

3.3 正交相 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的声子色散关系和声子态密度

图8(a)给出了正交相 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 沿着第一布里渊区几条高对称线的声子色散曲线,这里没有考虑依赖于光学介电常数和玻恩有效电荷张量的LO/TO分裂.单胞中有68个原子,因此有3支声学模和201支光学模.

依照对称性分析(晶体点群: D_{2h}),光学模在图中有204个振动模式,根据群论知识,结合点群特征标表光学模在 Γ 点可分解为如下形式:

$$\begin{aligned} \Gamma = & 25A_g(\text{R}) + 26B_{1g}(\text{R}) + 25B_{2g}(\text{R}) \\ & + 26B_{3g}(\text{R}) + 26B_{1u}(\text{I}) + 25B_{2u}(\text{I}) \\ & + 26B_{3u}(\text{I}) + 25A_u, \end{aligned} \quad (9)$$

这里,符号R和I分别表示拉曼活性和红外活性模; A_u 表示对拉曼和红外均不显示活性;三支声学模分别标记为 B_{1u} , B_{2u} 和 B_{3u} .

图 8(b) 给出了正交相 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 总的声子态密度及各原子对应的分波声子态密度, 声子态密度反映了声子在整个布里渊区内对振动的贡献, 从形状上看总的声子态密度峰位和实验 [44] 上测得的拉曼光谱峰的位置符合得很好. 结合对振动模式的分析, 特征峰位 (约 925 cm^{-1} 和 960 cm^{-1}) 对称伸缩振动区域和特征峰位 (约 790 cm^{-1}) 反对称伸缩振动区域, Mo—O 键的伸缩振动贡献最大, 而 Fe—O 键的振动贡献较小. 这里计算得到的对称伸缩振动区域和实验上 [44] 测得的峰位约为 930 cm^{-1} 和 965 cm^{-1} (Mo=O 对称伸缩振动区域) 结果一致. 反对称伸缩振动区域和实验测得的峰位约 780 cm^{-1} (O—Mo—O 反对称伸缩振动区域) 结果一致. 在弯曲振动区域 (约 340 cm^{-1}) Mo, O 和 Fe 都参与了弯曲振动, 与实验测得约 350 cm^{-1} (Mo=O 弯曲振动) 符合, 表明 FeO_6 八面体和 MoO_4 四面体内部呈现出弯曲振动. 在低能区域 ($< 300 \text{ cm}^{-1}$) 对应着 Fe, Mo 和 O 原子表现出的非平面摇摆振动和平移振动.

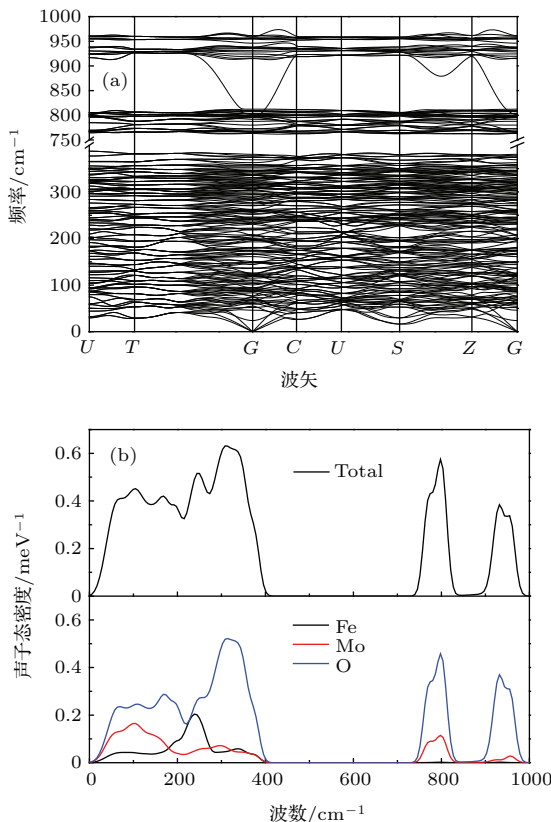


图 8 (网刊彩色) $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的 (a) 声子色散关系, (b) 总声子态密度和分波声子态密度
Fig. 8. (color online) (a) Phonon dispersion curve, (b) total phonon density of states and partial phonon density of states of $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

3.4 正交相 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的负膨胀机理

为了探究造成负膨胀的根本原因, 需要明确具体的声子振动模式对负膨胀的贡献. 考虑到 Grüneisen 系数与体积膨胀系数之间的关系: $\alpha_v = \gamma C_V / (BV)$, 我们采用声学支和光学支在高对称 Γ 点附近对应的 Grüneisen 系数 $\gamma_i(\mathbf{q}) = -\partial \ln \omega(\mathbf{q})_i / \partial \ln V_i$ 来描述声子振动模式对负膨胀的贡献, 其中 $\omega(\mathbf{q})_i$ 表示第 i 支声子在波矢 \mathbf{q} 处的振动本征值, V 表示体积. Grüneisen 系数为负的声子支能够对体系的负膨胀现象产生贡献, 负值越大贡献越大. 图 9 给出了各声子支在 Γ 点的频率与 Grüneisen 系数的关系. 可以看出, Γ 点处具有最负 Grüneisen 系数的光学支集中在 $24.4\text{--}198.8 \text{ cm}^{-1}$ 和 $262.1\text{--}330.9 \text{ cm}^{-1}$ 两个低频区域里, 而高频区域的光学支在 Γ 点没有产生负的 Grüneisen 系数, 说明低频的声子往往和体系的负膨胀行为有密切联系. 这种低频区的光学支对负膨胀贡献最大的现象和 Ravindran 等 [45] 研究 $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 负膨胀机理提出的最低频振动模对应的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 刚性单元的平移对负膨胀有贡献的计算结论是一致的, 而且与 Liang 等 [46] 通过拉曼技术研究 ZrW_2O_8 和 HfW_2O_8 负膨胀行为提出的低频光学支对负膨胀影响较大的实验结果一致. 横向声学支和纵向声学支在 Γ 点附近的 Grüneisen 系数分别为 -3.6 , -2.5 和 -2.7 , 表明三个声学支也会对体系的负热膨胀产生影响. 通过对各个声学支和光学支在 Γ 点附近对应负值的 Grüneisen 系数分析看, 频率为 24.7 cm^{-1} 的最低频率光学支 (属于 B_{1g} 对称模式) 对应最负的 Grüneisen 系数 -57.5 . 所以这个频率的光学支对

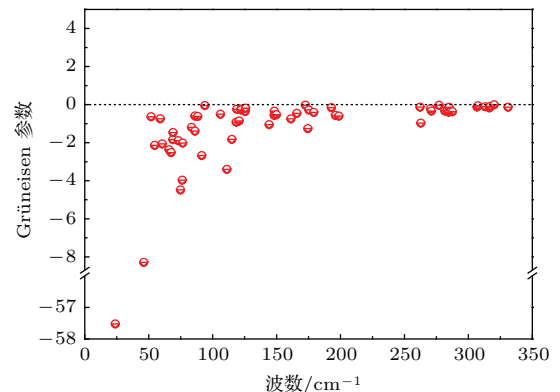


图 9 声子支在高对称点 Γ 点所对应负的 Grüneisen 系数分布
Fig. 9. The negative Grüneisen parameters for orthorhombic $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ at Γ point.

正交相 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的负膨胀行为有最大的贡献。

进一步, 对具有最负 Grüneisen 系数的光学支对应频率下晶胞内原子的振动情况分析将有助于揭示引起负膨胀行为的微观机理. 图 10 显示了通过 V_Sim 软件对最低频光学支在 24.7 cm^{-1} 频率下原子振动情况的模拟结果. 各个原子的 Wyckoff 位置归属情况标注在图中, 其中浅蓝色圆柱箭头表示原子的振动方向, 可以清晰地看到 FeO_6 八面体和 MoO_4 四面体相接的桥氧原子垂直于 Fe-O-Mo 的连线做横向振动.

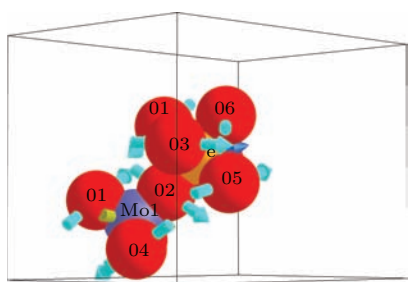


图 10 (网刊彩色) 晶胞内 FeO_6 - MoO_4 多面体原子振动方向(箭头代表原子振动方向, 原子标签指的是不同的 Wyckoff 位)

Fig. 10. (color online) The vibrational direction of atoms in FeO_6 octahedron or MoO_4 tetrahedron (The arrows indicate the direction of atomic vibrations, atomic labels refer to different Wyckoff positions).

图 11 给出了对应表 1 的 Wyckoff 位置上原子随着温度变化的振幅信息, 800—1000 K 温度范围每隔 10 K 计算一组原子振幅, 胞内 O 原子振幅都明显大于 Fe, Mo 原子的振幅, Fe, Mo 原子的振幅相对要小, O2 位原子振幅最大, 而且各个位置 O 原子振幅各不相同. 仔细观察和 Fe 配位的 O 原子振动情况, 不难看出 O 原子的整体振动方向趋向于使 FeO_6 八面体发生旋转. Fe 原子的振动方向和桥氧原子的振动方向在同一平面内夹角小于 90° , 使得 Fe 原子的振动方向和 FeO_6 八面体的旋转趋势相悖, 而且前面我们计算结果表明 Fe—O 键强趋向于离子键, 并非刚性的, 所以最大程度地造成了 FeO_6 八面体的变形. 这与 Wang 等 [30] 针对 $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 中 YO_6 八面体提出的振幅不同导致变形的机理存在区别, 这样对导致负膨胀的原因就有了更明晰的认识. 然而 Mo 原子的振动方向与 FeO_6 八面体的旋转平面垂直, Mo—O 键共价性较强, 所以 MoO_4 四面体类似刚性单元形式做旋转的同时发生扭转, 这样就导致 FeO_6 八面体和 MoO_4 四面体在发生纵向旋转的同时, MoO_4 四面体自身有横向的扭转,

与 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 所表现的刚性单元旋转机理 [47] 存在不同.

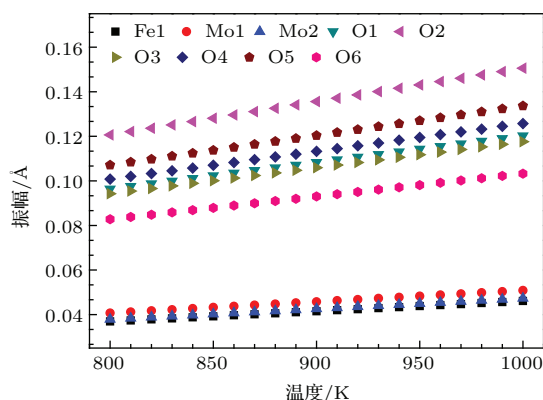


图 11 (网刊彩色) 晶胞内不同位置原子在 800—1000 K 温度范围内的振幅

Fig. 11. (color online) The vibrational amplitudes of the atoms with the different coordinates at the range from 800 to 1000 K.

为了更简明清晰地表达图 10 和图 11 呈现的计算结果, 可以利用图 12 的示意图(示意图仅表达多面体的旋转)进行说明, 图中对顶的上下两个图形分别代表 MoO_4 四面体和 FeO_6 八面体, 多面体中心的 Fe, Mo 原子的振幅较小, 周围 O 原子的振幅较大, 在其相互配合下, 多面体发生旋转, α 角度变小. 这样的现象导致 FeO_6 八面体和 MoO_4 四面体所围绕的空腔体积减小、引起负膨胀行为的发生这样的结论就可以推广到整个 $\text{A}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 这类材料负膨胀机理的解释中.

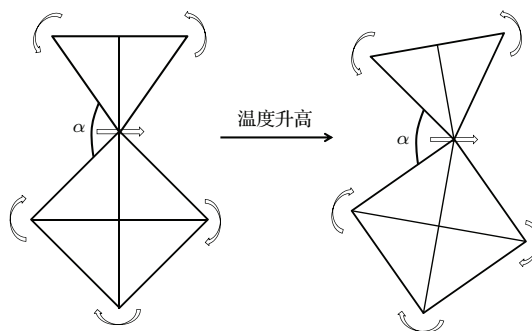


图 12 模拟 FeO_6 - MoO_4 多面体转动的简易图解

Fig. 12. Schematic diagram of FeO_6 - MoO_4 polyhedron rotation.

4 结 论

采用水热合成法制备出 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 样品, 通过高温 XRD 衍射仪和 TG-DSC 热分析仪对其表征, 发现样品在 510°C 附近出现低温单斜相和高温正交相之间的结构相变, 且相变点前后分别表现

出正膨胀和负膨胀的行为. 采用基于密度泛函理论的第一性原理计算研究了正交相 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的负膨胀机理. 原子和电子结构计算结果表明正交相 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 中 MoO_4 四面体较之 FeO_6 八面体具有更强的刚性. 声子谱, 声子态密度和Grüneisen系数结果显示, Grüneisen系数的统计平均值为负值, 表明正交相 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 材料具有负膨胀性质. 通过计算每一个声子支在 Γ 点处对应的Grüneisen系数, 发现最低频光学支对应最负的Grüneisen系数. 进一步, 对体系负膨胀贡献最大的最低频光学支的特征进行分析, 提出 FeO_6 八面体和 MoO_4 四面体相接的桥氧原子的横向振动以及 FeO_6 八面体和 MoO_4 四面体的反向转动, FeO_6 八面体的扭曲, MoO_4 四面体垂直于旋转平面的扭动共同导致负膨胀现象的发生.

感谢上海大学材料基因研究院的张文清教授, 杨炯教授和中国科学院宁波材料技术与工程研究所邵和助博士给予的有益的讨论.

参考文献

- [1] Guillaume C E 1905 *Nature* **71** 134
- [2] Tran K D, Groshens T J, Nelson J G 2001 *Mater. Sci. Eng. A* **303** 234
- [3] Sleight A 2003 *Nature* **425** 674
- [4] Takenaka K 2012 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **13** 013001
- [5] Chen J, Xing X R, Liu G R, Li J H, Liu Y T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 101914
- [6] Patwe S J, Achary S N, Mathews M D, Tyagi A K 2005 *J. Alloys Compd.* **390** 100
- [7] Chen J, Xing X R, Yu R B, Liu G R, Wu L, Chen X L 2004 *J. Mater. Res.* **19** 3614
- [8] Chen J, Xing X R, Deng J X, Liu G R 2004 *J. Alloys Compd.* **372** 259
- [9] 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]
- [10] Mary T A, Evans J S O, Vogt T, Sleight A W 1996 *Science* **272** 90
- [11] Goodwin A L, Kepert C J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 140301
- [12] Woodcock D A, Lightfoot P, Villaescusa L A, Díaz-Cabañas M J, Cambor M A, Engberg D 1999 *Chem. Mater.* **11** 2508
- [13] Mounet N, Marzari N 2005 *Phys. Rev. B* **71** 205214
- [14] Li L, Zhang Y, Yang Y W, Huang X H, Li G H, Zhang L D 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 031912
- [15] Evans J S O, Mary T A, Sleight A W 1997 *J. Solid State Chem.* **133** 580
- [16] Welche P R L, Heine V, Dove M T 1998 *Phys. Chem. Miner.* **26** 63
- [17] Chen J, Hu L, Deng J X, Xing X R 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 3522
- [18] Hummel F A 1951 *J. Am. Ceram. Soc.* **34** 235
- [19] Agrawal D K, Roy R, McKinstry H A 1987 *Mater. Res. Bull.* **22** 83
- [20] Wang F, Xie Y, Chen J, Fu H, Xing X 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 221901
- [21] Tyagi A K, Achary S N, Mathews M D 2002 *J. Alloys Compd.* **339** 207
- [22] Evans J S O, Mary T A, Sleight A W 1998 *J. Solid State Chem.* **137** 148
- [23] Wang Z P, Song W B, Zhao Y, Jiang Y J, Liang E J 2011 *The Journal of Light Scattering* **23** 250
- [24] Wu M M, Peng J, Zu Y, Liu R D, Hu Z B, Liu Y T, Chen D F 2012 *Chin. Phys. B* **21** 116102
- [25] Song W B, Wang J Q, Li Z Y, Liu X S, Yuan B H, Liang E J 2014 *Chin. Phys. B* **23** 066501
- [26] Song W B, Yuan B H, Liu X H, Li Z Y, Wang J Q, Liang E J 2014 *J. Mater. Res.* **29** 849
- [27] Yue J L, Zhou Y N, Shi S Q, Shadike Z L P Y, Huang X Q, Luo J, Yang Z Z, Li H, Gu L, Yang X Q, Fu Z W 2015 *Sci. Rep.* **5** 8810
- [28] Gava V, Martinotto A L, Perottoni C A 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 195503
- [29] Huang L F, Gong P L, Zeng Z 2014 *Phys. Rev. B* **90** 045409
- [30] Wang L, Wang F, Yuan P F, Sun Q, Liang E J, Jia Y, Guo Z X 2013 *Mater. Res. Bull.* **48** 2724
- [31] Ding Y, Yu S H, Liu C, Zang Z A 2007 *Chem. Eur. J.* **13** 746
- [32] Harrison W T 1995 *Mater. Res. Bull.* **30** 1325
- [33] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [34] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [35] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [36] Liechtenstein A I, Anisimov V I, Zaanen J 1995 *Phys. Rev. B* **52** R5467
- [37] Zhou F, Cococcioni M, Marianetti C A, Morgan D, Ceder G 2004 *Phys. Rev. B* **70** 235121
- [38] Monkhorst H J and Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [39] Murnaghan F D 1944 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30** 382
- [40] Togo A, Oba F, Tanaka I 2008 *Phys. Rev. B* **78** 134106
- [41] Parlinski K, Li Z Q, Kawazoe Y 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4063
- [42] Xin X G, Chen X, Zhou J J, Shi S Q 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 028201 (in Chinese) [忻晓桂, 陈香, 周晶晶, 施思齐 2011 物理学报 **60** 028201]
- [43] Fang J X, Lu D 1982 *Solid State Physics* (Vol. 1) (Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers) p143 (in Chinese) [方俊鑫, 陆栋 1982 固体物理学(上册)(上海: 上海科学技术出版社) 第143页]
- [44] Xu Q, Jia G, Zhang J, Feng Z, Li C 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 9387
- [45] Ravindran T R, Arora A K, Chandra S, Valsakumar M C, Shekar N C 2007 *Phys. Rev. B* **76** 054302
- [46] Liang E J, Liang Y, Zhao Y, Liu J, Jiang Y 2008 *J. Phys. Chem. A* **112** 12582
- [47] Weller M T, Henry P F, Wilson C C 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 12224

Preparation and characterization of orthorhombic $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ and first-principle study of its negative thermal expansion properties*

Chai Feng-Tao¹⁾²⁾ Yue Ji-Li³⁾ Qiu Wu-Jie⁴⁾ Guo Hai-Bo²⁾ Chen Li-Jiang¹⁾ Shi Si-Qi^{2)†}

1) (School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

2) (School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

3) (Department of Chemistry & Laser Chemistry Institute, Fudan University, Shanghai 200433, China)

4) (Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(Received 13 November 2015; revised manuscript received 31 December 2015)

Abstract

Monoclinic $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ sample is synthesized by the hydrothermal method, and characterized via high temperature X-ray diffraction and thermogravimetric-differential scanning calorimetry. It is observed that the reversible phase transition between the low-temperature monoclinic and high-temperature orthorhombic phases occurs at about 510 °C. The cell parameters at different temperatures are calculated by the Rietveld refinement method. In a temperature range from 25 °C to 400 °C, the a , b and c crystallographic axes with the monoclinic phase gradually expand. On the other hand, in a temperature range from 530 °C to 710 °C, the orthorhombic phase exhibits a negative thermal expansion (NTE) behavior, in which the b and c axes gradually contract but the a axis first contracts and then expands a little. Atomic and electronic structures are investigated using first-principle calculation. Results indicate that the Mo—O bonds are much stronger than the Fe—O bonds in $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ and the MoO_4 tetrahedrons are more rigidly than FeO_6 octahedrons. To reveal the relationship between NTE and polyhedral distortion, the phonon density of state of $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ is calculated using the *ab initio* method. The experimental Raman spectrum positions can be identified in the calculated dispersion of the total phonon density of states (DOS). Meanwhile, by calculating the Grüneisen parameters for phonon branches at Γ point, the optical branch with the lowest vibration frequency is believed to have the largest negative Grüneisen parameter. Furthermore, we analyze the vibrational behaviors of atoms, and find that oxygen atoms have different vibrational eigenvectors from Fe or Mo atoms. and more obvious amplitudes than Fe or Mo atoms. Therefore, it is concluded that the transverse vibration of the oxygen bridge atom between the MoO_4 tetrahedron and FeO_6 octahedron, the soft distortion of FeO_6 octahedrons, and the rigid rotation of MoO_4 tetrahedrons jointly lead to the negative thermal expansion of $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Keywords: $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, phonon mode, negative thermal expansion, first principles calculations

PACS: 65.40.De, 71.15.-m, 32.30.Rj

DOI: 10.7498/aps.65.056501

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51372228) and the Shanghai Pujiang Program, China (Grant No. 14PJ1403900).

† Corresponding author. E-mail: sqshi@shu.edu.cn