

Al³⁺/Mo⁶⁺ 双离子取代 ZrV₂O₇ 中 Zr⁴⁺/V⁵⁺ 实现近零膨胀

袁保合 曹文思 葛向红 程永光 刘献省 梁二军

Substitutions of dual-ion Al³⁺/Mo⁶⁺ for Zr⁴⁺/V⁵⁺ in ZrV₂O₇ for realizing near-zero thermal expansion

Yuan Bao-He Cao Wen-Si Ge Xiang-Hong Cheng Yong-Guang Liu Xian-Sheng Liang Er-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 076501 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.076501

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.076501>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I7>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

单轴压缩下固态硝基苯的第一性原理研究

First-principle simulation of solid nitrobenzene under uniaxial compression

物理学报.2017, 66(3): 036101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036101>

高压下富氢化合物的结构与奇异超导电性

Structures and novel superconductivity of hydrogen-rich compounds under high pressures

物理学报.2017, 66(3): 036102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036102>

正交相 Fe₂(MoO₄)₃ 的制备与表征及其负膨胀行为的第一性原理研究

Preparation and characterization of orthorhombic Fe₂(MoO₄)₃ and first-principle study of its negative thermal expansion properties

物理学报.2016, 65(5): 056501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.056501>

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>

ZrV_{2-x}P_xO₇ 固溶体的相变与热膨胀性质的研究

Phase transition and thermal expansion properties of ZrV_{2-x}P_xO₇

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

Al³⁺/Mo⁶⁺ 双离子取代 ZrV₂O₇ 中 Zr⁴⁺/V⁵⁺ 实现近零膨胀*

袁保合¹⁾⁵⁾ 曹文思¹⁾ 葛向红²⁾⁵⁾ 程永光³⁾⁵⁾ 刘献省⁴⁾ 梁二军^{5)†}

1)(华北水利水电大学电力学院, 郑州 450011)

2)(中原工学院理学院, 郑州 450007)

3)(河南工程学院理学院分析测试中心, 郑州 451191)

4)(河南大学光伏材料省重点实验室, 开封 475004)

5)(郑州大学物理工程学院, 教育部材料物理重点实验室, 郑州 450052)

(2016年11月28日收到; 2017年1月11日收到修改稿)

采用固相烧结法制备了 Zr_{1-x}Al_xV_{2-x}Mo_xO₇ (0 ≤ x ≤ 0.9), 并通过调整 Al³⁺/Mo⁶⁺ 对 ZrV₂O₇ 中的 Zr⁴⁺/V⁵⁺ 离子替代量来实现近零膨胀. 对于较小的 x 值 (x ≤ 0.3), 材料保持了与 ZrV₂O₇ 相同的立方相结构. 随着 Al³⁺/Mo⁶⁺ 替代量的增加, (Al/Zr)⁻ 和 (Mo/V)⁺ 之间的库仑相互作用逐渐加强, 这种库仑相互作用导致材料中未发生畸变的立方相晶体结构逐渐减少. 当 x ≥ 0.7 时, 材料中立方相晶体结构完全消失. 在 425—750 K 温度区间内, Zr_{0.5}Al_{0.5}V_{1.5}Mo_{0.5}O₇ 展示出近零膨胀性质 (-0.39 × 10⁻⁶ K⁻¹). Zr_{0.5}Al_{0.5}V_{1.5}Mo_{0.5}O₇ 的低热膨胀性能可能与 Al³⁺/Mo⁶⁺ 对 ZrV₂O₇ 中 Zr⁴⁺/V⁵⁺ 部分替代引起部分晶体结构发生的畸变及其对未替代部分的晶格结构的影响有关.

关键词: 双离子替代, 晶格结构畸变, 近零膨胀, ZrV₂O₇

PACS: 65.40.De, 61.50.Ks, 78.30.-j

DOI: 10.7498/aps.66.076501

1 引言

当温度变化较快时, 热膨胀系数差别较大的材料之间会在器件中引入降低器件性能的热应力, 甚至会导致器件彻底失效. 利用低热膨胀系数材料或近零膨胀材料制造的器件具有较强的抗热冲击能力和较高的稳定性 (特别是在极端条件下)^[1-3]. 性能优异、涵盖室温及宽温度范围内具有负热膨胀性能的材料是制备近零膨胀和任意可控膨胀材料的基础, 也是解决现代科学技术面临的许多难题、走向工程应用的关键所在. 目前发现的负热膨胀材料主要有具有柔性结构的氧化物^[4-16]、磁相变引起负热膨胀的具有反钙钛矿结构的锰氮化

物^[2,3,17,18]、铁电自发极化引起负热膨胀的 ABO₃ 型化合物等^[1,19,20]. 具有柔性结构的氧化物负热膨胀材料以其负膨胀温度区间大、选材广泛而备受关注. 然而, 目前发现此类负热膨胀材料的一些缺点限制了它们在更广阔范围的应用, 比如亚稳相结构^[4,5]、相变点远高于室温、吸水性^[6]、各向异性等^[7,14-16], 为了解决这些问题, 很多研究都集中在提高材料的性能和发现新的负热膨胀材料上. ZrW₂O₈ 和 ZrV₂O₇ 都展现出各向同性的负热膨胀性质, 但是在室温下 ZrW₂O₈ 是热力学亚稳相结构. 由于 ZrV₂O₇ 具有热稳定性和各向同性的特点, 使其成为最具有吸引力的负热膨胀材料之一^[8-10]. 然而, 在室温下 ZrV₂O₇ 属于 3 × 3 × 3 超结构, 直到温度达到 375 K 以上超结构消失, 一般

* 国家自然科学基金 (批准号: 11574276) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ejliang@zzu.edu.cn

结构的 ZrV_2O_7 才展示出负热膨胀性质. 研究表明, 在升温过程中 ZrV_2O_7 在 350 K 和 375 K 有两个相变^[8-11]. 高温相 ZrV_2O_7 具有一般的母体结构, 其结构为空间群 $Pa\bar{3}$ 、配位数为 4 的立方相结构. 高压 X 射线衍射研究表明, ZrV_2O_7 具有有趣的压力相变, 它在 1.38—1.72 GPa 压力下会发生一个由 α -相(立方)到 β -相(类四方)的可逆相变^[12,13].

为了降低 ZrV_2O_7 的相变温度, 国内外已做了很多研究. Sleight 等用 P^{5+} 替代 V^{5+} 把 $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 2$) 相变温度点从 375 K ($x = 0$) 降低到 326 K ($x = 0.3$)^[21]. 我们课题组通过变温 Raman 研究发现 $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1$) 的相变温度点可以降到 273 K ($x = 0.8$) 和 213 K ($x = 1$), 但是从正热膨胀到负热膨胀的最低改变温度大约在 340 K ($x = 0.4$)^[22]. 用不等价的 Mo^{6+} 或 W^{6+} 替代 ZrV_2O_7 中 V^{5+} 不能明显降低其相变温度^[23,24]. $\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{V}_2\text{O}_7$ 固溶体的相变温度与 ZrV_2O_7 比较, 其相变温度没有明显改变^[25]. Yanase 等^[26] 研究表明, 用 Nb^{5+} , Y^{3+} 替代 ZrV_2O_7 中的 Zr^{4+} 比用 P^{5+} 替代 V^{5+} 能更有效地抑制 $3 \times 3 \times 3$ 超结构的出现. 替代 ZrV_2O_7 中的 Zr 或 V 一种金属离子会使晶格发生畸变, 这一现象是金属离子化合价或离子半径的差异造成的. 研究表明, 用 $\text{Cu}^{2+}/\text{P}^{5+}$ 或 $\text{Fe}^{3+}/\text{P}^{5+}$ 替代 $\text{Zr}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 的双离子替代也很难在保持晶格结构不变的情况下达到高掺杂来有效降低相变温度^[27,28].

综合以上, 为了进一步减低 ZrV_2O_7 相变温度, 使其在室温范围内具有负热膨胀或低膨胀性质可以通过在 Zr 位和 V 位同时高掺杂来实现. 本文采用 $\text{Al}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ 替代 ZrV_2O_7 中的 $\text{Zr}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 制备出 $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{V}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$ 系列材料, 并调整双离子不同掺杂量来实现的近零膨胀性能.

2 实 验

以 Al_2O_3 , ZrO_2 , MoO_3 和 V_2O_5 为原料采用固相烧结法制备出 $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{V}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.9$) 系列材料. 原料按目标产物的化学计量比称量、混合并在玛瑙干锅中加酒精研磨 3 h, 之后干压成直径为 10 mm、长度为 10 mm 的圆柱体, 最后放入马弗炉中在 1023 K 下烧结 4 h 并随炉降至室温.

采用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪对所烧结的样品进行物相分析. 采用激发波长为 532 nm 的 Renishaw 公司的 MR-2000 拉曼光谱仪对样品进

行拉曼光谱分析. 采用德国 Linseis L76 热膨胀仪测定产物从室温到 750 K 的相对长度随温度变化关系.

3 结果与讨论

图 1 是 $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{V}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.9$) 样品在室温下的 X 射线衍射 (XRD) 图谱. 当 $x = 0$ 时, 室温下除了有 ZrO_2 的弱衍射峰外主要衍射峰和 ZrV_2O_7 (PDF 卡: 88-0587) 的衍射峰一致, 产生这一现象的原因是在烧结过程中有 V 的挥发. 与 $x = 0.1$ 和 0.3 相比可以很明显的看出, 随着 Al 和 Mo 的加入量的增加, 第二相 ZrO_2 的衍射峰逐渐减弱, 当 $x = 0.3$ 时, ZrO_2 第二相的衍射峰完全消失了. 这个结果表明, Al/Mo 替代 Zr/V 可以有效地抑制 ZrO_2 第二相的形成, 这与 Al 更容易与 V 结合抑制了 V 的挥发有关. 当 x 从 0.3 增加到 0.5 时, 除了 ZrV_2O_7 结构的主衍射峰外, 在衍射角 $14^\circ, 15.5^\circ, 21^\circ, 23.5^\circ, 26^\circ, 28^\circ, 30.5^\circ$ 和 33° 左右处出现了新的衍射峰, 这表明材料已经不是单一结构相, 而是具有 ZrV_2O_7 的晶体结构和另一种结构的混合相. 比较 x 从 0 到 0.5 的衍射图谱可知, 随着 Al/Mo 对 Zr/V 的替代量的增加, ZrV_2O_7 结构的衍射峰向大角度偏移, 这说明 Al/Mo 的进入可以使晶格变小. 这是由于 Zr^{4+} 的离子半径 (72 pm) 大于 Al^{3+} 的离子半径 (53.5 pm) 而 Mo^{6+} (59 pm) 和 V^{5+} (54 pm) 的离子半径相差不大造成的. 随着 Al/Mo 含量的增加, 衍射图变化更加明显, 当 $x = 0.6-0.9$ 时, 与替代量较少的衍射峰相比 ZrV_2O_7 结构在 20° 左右的主衍射峰强度进

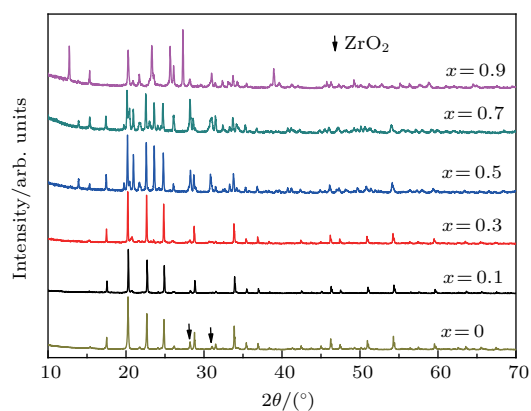


图 1 (网刊彩色) $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{V}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$ 室温下的 XRD 图谱
Fig. 1. (color online) XRD patterns of $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{V}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$ at room temperature.

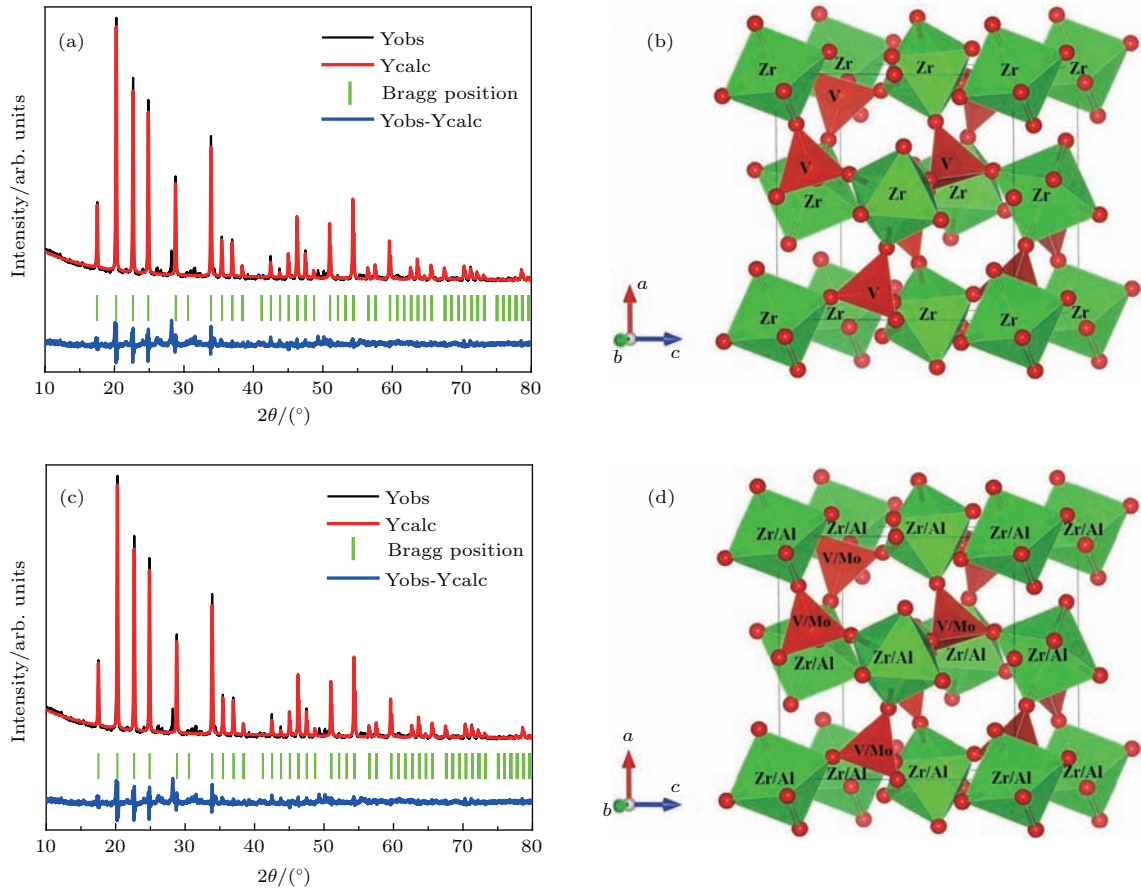


图2 (网刊彩色) 当 $x = 0$ (a), (b) 和 $x = 0.3$ (c), (d) 时 $Zr_{1-x}Al_xV_{2-x}Mo_xO_7$ 的精修结果和结构示意图

Fig. 2. (color online) Crystal refinements and structure scheme diagrams of $Zr_{1-x}Al_xV_{2-x}Mo_xO_7$: (a), (b) $x = 0$; (c), (d) $x = 0.3$.

一步变弱并成为次强峰最后彻底消失, 并有一些新的衍射峰出现并逐渐增强, 从峰型上看材料的主相已不是 ZrV_2O_7 结构. 随着 Al/Mo 对 Zr/V 的替代量的增加, ZrV_2O_7 结构的衍射峰消失和新的衍射峰出现表明材料的晶体结构对称性降低 (从立方结构转变为正交或单斜结构).

采用 Topas 软件对 $x = 0$ (图 2(a)) 和 $x = 0.3$ (图 2(c)) 时的 XRD 结果进行了结构精修并得到了可靠的 Rwp 因子 (8.96 和 11.41). 为了直观地展示出当 Al/Mo 替代 Zr/V 对 ZrV_2O_7 的晶体结构变化的影响, 图 2(b) 和图 2(d) 是利用 $x = 0$ 和 $x = 0.3$ 的精修结果画出所对应的晶格结构示意图, 可以看出, $x = 0$ 和 $x = 0.3$ 的样品有相似的立方结构, 在 $x = 0.3$ 的样品中, 30% 的 Al 和 70% 的 Zr 在正八面体中心位置, 正四面体的中心位置被 85% 的 V 和 15% 的 Mo 所占据. 在没有引入第二相的情况下, 同时用两种不等价离子这么大的替代量, 材料依然保持原来立方结构很少有报道^[29]. 这种替代相当于在晶格当中同时注入了电子 (Mo/V)⁺ 和空穴

(Al/Zr)⁻. 一方面, 用较低价态的 Al³⁺ 替代 Zr⁴⁺ 结果是能提供和氧原子配对电子数少一个就会出现一个不成对电子而形成空穴; 另一方面, 用较高价态的 Mo⁶⁺ 替代 V⁵⁺ 的结果是在提供和全部氧原子配对电子后还多一个电子. 在总替代量不太多时, 材料的晶格结构不会发生改变, 注入电子会占据空穴使整个晶体对外显示电中性, 这样就可以在不改变材料结构的情况下实现较大量的不等价离子掺杂. 但是, 这种机制不可能一直延续下去, 随着替代量的进一步增加, 尽管材料对外还保持电中性, 但是也会引起晶格畸变而使材料发生相变出现新的结构. 这种相变和温度相变不同, 它是一个缓变过程, 在此过程中会出现多相共存的现象, 如图 1 当 $x = 0.5$ 到 0.7 时就是这种情况.

为了深入研究 Al/Mo 对 ZrV_2O_7 中的 Zr/V 替代对材料的晶格振动方面的影响, 采用拉曼光谱仪对 $Zr_{1-x}Al_xV_{2-x}Mo_xO_7$ 系列材料的拉曼特性进行了测量 (图 3). 纯 ZrV_2O_7 特征拉曼振动峰在波数分别为 188, 282, 374, 479, 524, 776, 952 和

989 cm^{-1} 处. ZrV_2O_7 具有 $Pa\bar{3}$ 空间群. 每一个晶胞中含四个锆原子、八个钒原子和 28 个氧原子, 它们分别占据 $4a$ 位, $8c$ 位, $4b$ 位和 $24d$ 位. 每个原子有三个自由度, 该晶胞共有 120 个振动模, 根据群的观点可以分为 8 个 A_g 模、12 个 A_u 模、16 个 E_g 模、24 个 E_u 模、24 个 T_g 模和 36 个 T_u 模. 根据晶格振动光谱学规律, 波数在 952 和 989 cm^{-1} 以及 776 cm^{-1} 处的振动模式指认为 VO_4 四面体的对称伸缩振动和反对称伸缩振动模式. 波数位于 300—550 cm^{-1} 之间振动模式可以指认为 VO_4 四面体的对称弯曲振动和反对称弯曲振动模式 [27,30]. 低于 300 cm^{-1} 的低波数的拉曼振动是由于 Zr 原子的移动引起的晶格整体振动和 VO_4 四面体的平动引起. 晶格中引入 Al^{3+} 和 Mo^{6+} 后拉曼光谱发生了明显变化. 对于 $x = 0.1$ —0.3 的拉曼光谱最明显的变化是波数在 700, 834 和 1023 cm^{-1} 左右处出现了新的拉曼峰, 并且随着替代量的增加在 776 和 989 cm^{-1} 处的拉曼峰逐渐展宽. 当 $x \geq 0.5$ 时, 材料的拉曼光谱中又出现了明显的变化, 原有拉曼峰明显减弱甚至消失, 在波数为 143, 205, 232, 312, 345, 380, 414, 459, 496, 762, 848, 912, 1008 和 1037 cm^{-1} 处出现了新的拉曼峰, 这些拉曼峰随着 Al^{3+} 和 Mo^{6+} 在晶格中含量的增加而发生频移, 这些拉曼峰是 MoO_4 和 VO_4 四面体共同作用的结果. $x = 0.8$ 时, ZrV_2O_7 特征拉曼振动峰全部消失.

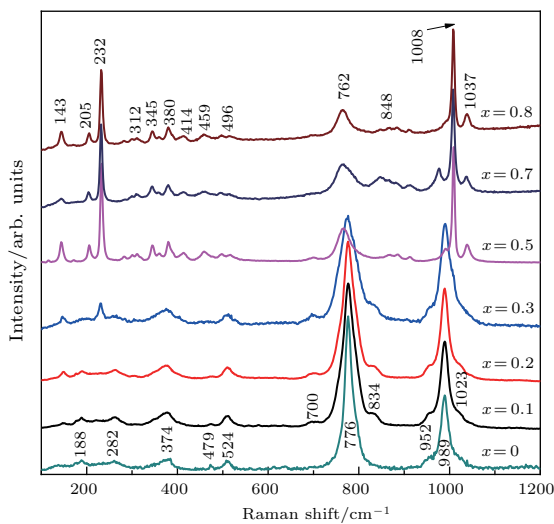


图3 (网刊彩色) $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{V}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$ 的室温拉曼光谱图
Fig. 3. (color online) Raman spectra of $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{V}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$ at room temperature.

比较图1和图3并考虑到随着 Al^{3+} 和 Mo^{6+} 含量的增加 XRD 和拉曼光谱的变化, 可

以得出如下结论: 1) 对于 $x = 0.1$ —0.3 的 $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{V}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$ 样品晶格结构保持了 ZrV_2O_7 在室温下的立方结构, 晶格中引入了电子空穴对, 晶体立方结构发生畸变, 晶格振动简并消失, 在拉曼光谱的反映是出现了新的拉曼峰; 2) 对于 $x = 0.5$ —0.7 的样品而言, 明显是混合相结构, 从 XRD 结果和拉曼光谱中都明显看出样品中除了有立方结构外还有其他结构, $x = 0.8, 0.9$ 的材料中没有任何立方相结构只存在新结构物质.

图4是采用热膨胀仪测量的 $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{V}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$ 的相对长度随温度变化曲线, 可以看出, 对于 $x = 0$ —0.3 的样品在 400 K 以下表现出正热膨胀的特点. 当 $x = 0$ 时材料在 300—400 K 温度范围内展现出巨大的热膨胀性质的膨胀系数为 $45.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 425—750 K 的温度区间内平均线膨胀系数为 $-4.77 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. 当 $x = 0.1$ 和 0.2 时, 材料在 300—400 K 温度范围内的平均膨胀系数分别为 $23.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $15.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 425—750 K 的温度区间内平均线膨胀系数为 $-3.63 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $-2.68 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. 当 $x = 0.3$ 时, 材料在 300—390 K 温度范围内的平均膨胀系数 $5.61 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 425—750 K 的温度区间内平均线膨胀系数为 $-1.75 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. 从以上结果可以看出, 随着 $\text{Al}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ 对 ZrV_2O_7 中的 $\text{Zr}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 替代量的增加, 材料的相变温度没有发生明显的变化, 但无论在正热膨胀阶段, 还是在负热膨胀阶段, 材料的膨胀系数都在减小. 产生这一结果的原因可以归结为以下三个方面: 1) Al^{3+} 的离子半径远小于 Zr^{4+} 的离子半径, Al 进入晶格并不能有效地降低晶格中原子占有率, 这就不能使材料从超结构向一般结构转变, 从而无法改变材料的负热膨胀温度区间; 2) $(\text{Mo}/\text{V})^+$ 和 $(\text{Al}/\text{Zr})^-$ 之间的库仑作用抑制了晶格的振动, 相当于在晶格当中多了一个附加势场, 要同时克服原来的势场和附加势场的束缚来实现热膨胀, 所以正膨胀阶段的膨胀系数随着掺杂量的增加明显减小; 3) $(\text{Mo}/\text{V})^+$ 和 $(\text{Al}/\text{Zr})^-$ 之间的库仑作用使连接在 ZrO_6 (或 AlO_6) 八面体和 VO_4 (或 MoO_4) 四面体之间的桥氧原子受到更大束缚而难以带动多面体扭曲实现负热膨胀, 所以负膨胀阶段的膨胀系数也随着掺杂量的增加明显减小.

从图4中可以看出: 当 x 的值达到 0.5 时, 材料在高温阶段展示出近零膨胀性质, 在

300—400 K 温度范围内的平均膨胀系数分别为 $4.42 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 425—750 K 的温度区间内平均线膨胀系数为 $-0.39 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. 在此之后, 随着替代量的增加, 材料的膨胀系数逐渐增加, 产生这一现象的原因是从 $x = 0.5$ 到 $x = 0.7$, 材料是两相混合并随着替代量的增加新结构相含量不断增加, 而具有负热膨胀性质的立方结构相含量在减少. 当 $x = 0.7$ 和 0.8 时材料在 300—400 K 温度范围内的平均膨胀系数分别为 $5.96 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $5.90 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 425—750 K 的温度区间内平均线膨胀系数为 $1.73 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $1.56 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

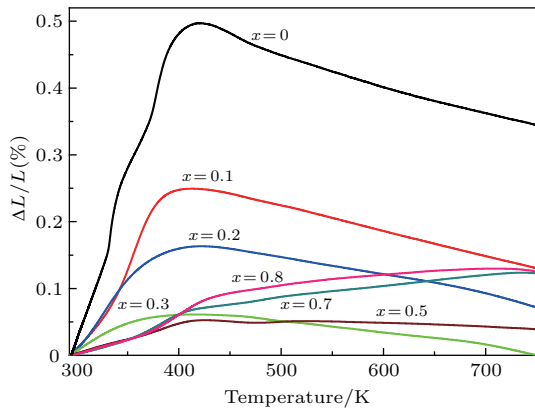


图4 (网刊彩色) $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{V}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$ 的相对长度随温度变化曲线

Fig. 4. (color online) Relative length change curves of $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{V}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$ with temperature.

4 结 论

$\text{Al}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ 能够对 ZrV_2O_7 中 $\text{Zr}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 大量替代得到 $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{V}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$, 调整替代量能够实现近零膨胀性能. 当 $x \leq 0.3$ 时, 室温下 XRD 分析结果表明材料保持了与 ZrV_2O_7 一样的立方相结构. 随着 Al^{3+} 和 Mo^{6+} 替代量的增加, $(\text{Al}/\text{Zr})^-$ 和 $(\text{Mo}/\text{V})^+$ 之间的库仑相互作用逐渐加强, 这种库仑相互作用导致立方晶体结构发生畸变, 当 $0.5 \leq x \leq 0.7$ 时材料是两种结构的混合相. 样品 $\text{Zr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{V}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_7$ 在 425—750 K 温度区间内展示出低热膨胀性质, 其热膨胀系数低至 $-0.39 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. 材料 $\text{Zr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{V}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_7$ 的低热膨胀性质产生的机制主要可以归结为 $\text{Al}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ 对 ZrV_2O_7 中的 $\text{Zr}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 大量替代导致发生畸变晶体结构与未发生畸变的晶格结构持平.

参考文献

- [1] Chen J, Wang F F, Huang Q Z, Hu L, Song X P, Deng J X, Yu R B, Xing X R 2013 *Sci. Rep.* **3** 2458
- [2] Yan J, Sun Y, Wen Y C, Chu L H, Wu M M, Huang Q Z, Wang C, Lynn J W, Chen Y L 2014 *Inorg. Chem.* **53** 2317
- [3] Yao W J, Jiang X X, Huang R J, Li W, Huang C J, Lin Z S, Li L F, Chen C T 2014 *Chem. Commun.* **50** 13499
- [4] Cloosmann C, Sleight A W, Hargarth J C 1998 *J. Solid State Chem.* **139** 424
- [5] Bridges F, Keiber T, Juhas P, Billinge S J L, Sutton L, Wilde J, Kowach G R 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 045505
- [6] Liu Q Q, Yu Z Q, Chen G F, Yao J L, Sun X J, Cheng X N, Yang J 2014 *Ceram. Int.* **40** 8195
- [7] Liu X S, Cheng F X, Wang J Q, Song W B, Yuan B H, Liang E J 2013 *J. Alloys Compd.* **553** 1
- [8] Khosrovani N, Sleight A W 1997 *J. Solid State Chem.* **132** 355
- [9] Khosrovani N, Korthuis V, Sleight A W 1996 *Inorg. Chem.* **35** 485
- [10] Withers R L, Evans J S O, Hanson J, Sleight A W 1998 *J. Solid State Chem.* **137** 161
- [11] Withers R L, Tabira Y, Evans J S O, King I J, Sleight A W 2001 *J. Solid State Chem.* **157** 186
- [12] Carlson S, Andersen A M K 2001 *J. Appl. Crystallogr.* **34** 7
- [13] Hemamala U L C, El-Ghoussein F, Muthu D V S, Andersen A M K, Carlson S, Ouyang L, Kruger M B 2007 *Solid State Commun.* **141** 680
- [14] Ge X H, Mao Y C, Li L, Li L P, Yuan N, Cheng Y G, Guo J, Chao M J, Liang E J 2016 *Chin. Phys. Lett.* **33** 046503
- [15] Song W B, Wang J Q, Li Z Y, Liu X S, Yuan B H, Liang E J 2014 *Chin. Phys. B* **23** 066501
- [16] Li Q J, Yuan B H, Song W B, Liang E J, Yuan B 2012 *Chin. Phys. B* **21** 046501
- [17] Chu L H, Wang C, Sun Y, Li M C, Wan Z P, Wang Y, Dou S Y, Chu Y 2015 *Chin. Phys. Lett.* **32** 047501
- [18] Guo X G, Lin J C, Tong P, Wang M, Wu Y, Yang C, Song B, Liu S, Sun Y P 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 202406
- [19] Wang F F, Xie Y, Chen J, Fu H G, Xing X R 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 221901
- [20] Hu P H, Chen J, Sun C, Deng J X, Xing X R, Snyder R L 2011 *J. Am. Ceram. Soc.* **94** 3600.
- [21] Korthuis V, Khosrovani N, Sleight A W 1995 *J. Series Chem. Mater.* **7** 412
- [22] 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]
- [23] Sahoo P P, Sumithra S, Madras G, Row T N G 2011 *Inorg. Chem.* **50** 8774
- [24] Liu Q Q, Yang J, Sun X J, Cheng X N, Tang H, Li H H 2014 *Appl. Surf. Sci.* **313** 41
- [25] Hisashige T, Yamaguchi T, Tsuji T, Yamamura Y 2006 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **114** 607
- [26] Yanase I, Kojima T, Kobayashi H 2011 *Solid State Commun.* **151** 595

- [27] Yuan B H, Yuan H L, Song W B, Liu X S, Cheng Y G, Chao M J, Liang E J 2014 *Chin. Phys. Lett.* **31** 076501
- [28] Yuan B H, Liu X S, Song W B, Cheng Y G, Liang E J, Chao M J 2014 *Phys. Lett. A* **378** 3397
- [29] Yuan B H, Liu X S, Mao Y C, Wang J Q, Guo J, Cheng Y G, Liang E J, Chao M J 2015 *Mater. Chem. Phys.* **170** 162
- [30] Petruska E A, Muthu D V S, Carlson S, Krogh Andersen A M, Ouyang L, Kyuger M B 2010 *Solid State Commun.* **150** 235

Substitutions of dual-ion $\text{Al}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ for $\text{Zr}^{4+}/\text{V}^{5+}$ in ZrV_2O_7 for realizing near-zero thermal expansion*

Yuan Bao-He¹⁾⁵⁾ Cao Wen-Si¹⁾ Ge Xiang-Hong²⁾⁵⁾ Cheng Yong-Guang³⁾⁵⁾
Liu Xian-Sheng⁴⁾ Liang Er-Jun^{5)†}

1) (North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450011, China)

2) (College of Science, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China)

3) (College of Science, Center of Analysis and Testing of Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 451191, China)

4) (Henan Key Laboratory of Photovoltaic Materials, Henan University, Kaifeng 475004, China)

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

(Received 28 November 2016; revised manuscript received 11 January 2017)

Abstract

$\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{V}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.9$) is developed by the solid state method, and the near-zero thermal expansion is realized by adjusting the quantity of substitution of $\text{Al}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ for $\text{Zr}^{4+}/\text{V}^{5+}$ in ZrV_2O_7 . For smaller x values ($x \leq 0.3$), the samples remain the same cubic structure as that of ZrV_2O_7 . The Coulomb interaction between $(\text{Al}/\text{Zr})^-$ and $(\text{Mo}/\text{V})^+$ increases gradually with increasing the quantity of dual-ion substitution of $\text{Al}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ for $\text{Zr}^{4+}/\text{V}^{5+}$ in ZrV_2O_7 , which reduces the fraction of the distortionless cubic structure in the sample. For $x \geq 0.7$, the cubic structures could not be found. For $\text{Zr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{V}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_7$, near-zero thermal expansion is obtained in a temperature range from 425 to 750 K ($-0.39 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). The mechanism of low thermal expansion of $\text{Zr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{V}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_7$ could relate to the distortion of crystal structure due to partial substitution of $\text{Al}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ for $\text{Zr}^{4+}/\text{V}^{5+}$ in ZrV_2O_7 and the effect of the substitution on the unsubstituted lattice.

Keywords: dual-ion substitutions, distortion of lattice, near-zero thermal expansion, ZrV_2O_7

PACS: 65.40.De, 61.50.Ks, 78.30.-j

DOI: 10.7498/aps.66.076501

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11574276).

† Corresponding author. E-mail: ejliang@zzu.edu.cn