

Sc_{2-x}Ga_xW₃O₁₂ 体系负热膨胀性能研究^{*}

刘福生[†] 陈贤鹏 谢华兴 敖伟琴 李均钦

(深圳市特种功能材料重点实验室, 深圳大学材料学院, 深圳 518060)

(2009 年 7 月 16 日收到; 2009 年 9 月 9 日收到修改稿)

通过固相反应法, 在 1100 °C 下成功制备出了系列 Ga 掺杂 Sc_{2-x}Ga_xW₃O₁₂ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8$) 固溶体. X 射线粉末衍射结构精修表明, Ga 以替代 Sc 的形式成功进入 Sc_{2-x}Ga_xW₃O₁₂ 晶格, 但不能获得端元组分 Ga₂W₃O₁₂ 化合物. 晶胞参数的精修结果表明所有样品均具有负膨胀性能; 随着 Ga 掺杂量的增加, 固溶体 Sc_{2-x}Ga_xW₃O₁₂ 的晶胞参数 a , c 及晶胞体积随之收缩, 而晶胞参数 b 则随之增大, 固溶体 Sc_{2-x}Ga_xW₃O₁₂ 的平均体膨胀系数绝对值随之减小. 在室温—300 °C 之间, 随着温度的增加, 体积膨胀系数绝对值急剧减小, 而在 300—800 °C 之间基本保持稳定, 当温度大于 800 °C 时, 体积膨胀系数绝对值继续减小, 逐渐向零膨胀靠近, 并具有向正膨胀转化的趋势.

关键词: 负热膨胀, 热膨胀系数, Rietveld 结构精修

PACC: 6110M, 6570

1. 引 言

负热膨胀材料是指在一定温度范围内的平均线膨胀系数或体膨胀系数为负值 (negative thermal expansion, NTE) 的一类材料. 自然界中大多数材料都具有随环境温度变化而发生热胀冷缩的特性, 但也有极少数材料拥有异常的热膨胀性质. 这类材料具有巨大的潜在应用前景, 例如可以利用此类负热膨胀材料复合制备各种各样超低膨胀系数、甚至零膨胀系数、且具有特定功能的复合材料, 在微电子器件材料、精密光学镜面、医用器材、传感器、航空航天、发动机部件和精密机械等领域都具有十分重要的应用价值.

1996 年, Sleight 等报道了 ZrW₂O₈ 系列的负热膨胀材料在 0—1050 K 范围内均表现为各向同性的负热膨胀效应^[1], 自此人们对负膨胀材料的研究工作进入了一个崭新的阶段, 相继发现了以 ZrV₂O₇^[2] 为代表的 AM₂O₇ 系列、以 ZrW₂O₈ 为代表的 AM₂O₈ 系列、沸石系列、以 CuScO₂^[3, 4] 为代表的 AMO₂ 系列, 及以 Sc₂W₃O₁₂ 为代表的稀土钨酸盐和钼酸盐 A₂M₃O₁₂^[5] 系列等. 除氧化物外, 一些金属间化合物也

发现有负热膨胀性能^[6, 7]. Sc₂W₃O₁₂ 是典型的稀土钨酸盐负热膨胀材料, Sleight 等^[8] 在 1998 年报道了有关该材料的负热膨胀研究工作固相反应工艺, 以氧化铪和三氧化钨粉体为原料, 经过反复研磨混合后, 在 1373 K 下进行烧结制备了 Sc₂W₃O₁₂ 材料. 其研究结果表明 Sc₂W₃O₁₂ 在 10—1073 K 范围内表现出了很高的负膨胀性能. Sleight 认为在 A₂M₃O₁₂ 系列中, A 位阳离子的大小决定了其负热膨胀性能的大小, 并预言 Ho₂W₃O₁₂ 将具有很大的负热膨胀^[9], 然而后继的研究表明, Ho₂W₃O₁₂ 不具负热膨胀效应^[10]. 这说明负热膨胀还和其他的因素有关. Nd_{2-x}Er_xW₃O₁₂^[11], Er_{2-x}Ce_xW₃O₁₂^[12], Er_{2-x}Sm_xW₃O₁₂^[13], Y_{2-x}Sm_xW₃O₁₂^[14], Yb_{2-x}Cr_xMo₃O₁₂^[15] 等的研究表明, 成分掺杂可以控制材料的负热膨胀效应. 本文对 Sc₂W₃O₁₂ 的 Sc 的位置进行 Ga 掺杂, 研究 Ga 的含量对其结构与负热膨胀性能的关系, 以期达到通过成分控制材料的热膨胀行为的目的.

2. 实 验

2.1. 试验方法

采用纯度为 3N 的 Sc₂O₃, Ga₂O₃, WO₃ 为原料,

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 50871070) 和深圳市基础研究计划项目 (批准号: JC200903120081A, CXB200903090012A) 资助的课题.

[†] E-mail: fslu@szu.edu.cn

按 $\text{Sc}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8, 2$) 设定不同的 x 值配比 $\text{Sc}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ 所需的原料, 每个试样重 2 g, 在研钵中充分研磨混合均匀后压片. 经高温 (1100 $^{\circ}\text{C}$) 固相反应 72 h 后炉冷至室温, 烧结后的样品磨成粉末, 再次压片, 并以上述条件重新烧结以达到完全反应. 最后将样品研磨成粉末, 进行常温及变温 XRD 衍射测试.

2.2. 常温及变温 XRD 测试条件

XRD 测试采用 Bruker-axs D8 Advance Superspeed 18 kW 转靶衍射仪进行. 常温 XRD 测试条件为: 扫描范围 10° — 120° , 步长 0.02° , 每步 0.5 s; 变温 XRD 测试采用 Anton Paar HTK 1200 N 测试样品台进行, 测试条件为: 扫描范围: 10° — 80° , 步长 0.02° , 每步 0.1 s, 升温速度为 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{s}$, 测试室温 (25°C) 后, 从 50°C 开始每隔 50°C 测一个数据, 直到 1000°C . 每个温度点在测试前恒温 5 min 以便达到平衡.

3. 实验结果

3.1. 常温 X 射线衍射分析

常温 XRD 图谱 (图 1) 中除 $x = 0.8$ 样品含有少量的 WO_3 衍射峰外, 其余样品均为 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 型结构 (空间群: $Pnca$) 的单相物质. 而当 $x = 2$ 时, 样品为完全没有反应的 Ga_2O_3 及 WO_3 的混合物, 这说明端元组分 $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 化合物采用固相反应法不能合成, 这与 Sleight 等^[5] 究结果相一致. 利用 TOPAS3.0 软件对衍射图谱进行结构精修, 结果表明 Ga 在 $\text{Sc}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ 结构中代替 Sc 的位置, $\text{Sc}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ 晶胞参数与晶胞体积随着 Ga 含量的增加近线性减小 (表 1, 图 2), 这是因为 Ga^{3+} 的离子半径 ($0.62\text{ \AA}$) 小于 Sc^{3+} 的离子半径 ($0.73\text{ \AA}$).

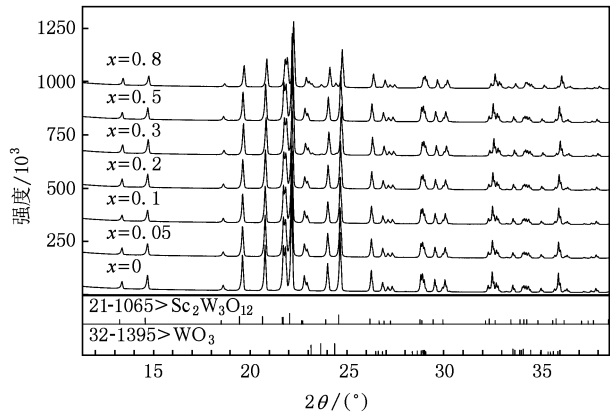


图 1 $\text{Sc}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0\text{—}0.8$) 常温 X 射线粉末衍射图

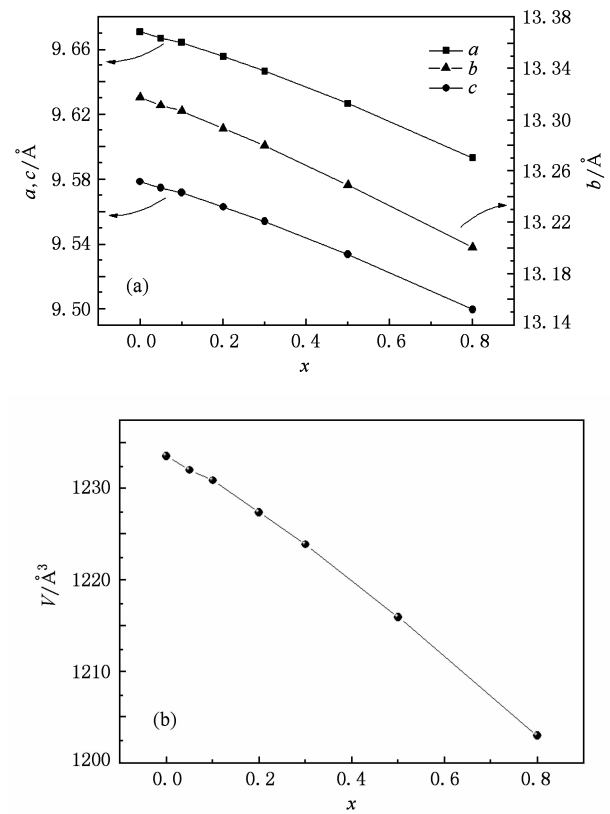


图 2 $\text{Sc}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ 晶胞参数、晶胞体积与 Ga 含量关系 (a) a, b, c ; (b) V

表 1 $\text{Sc}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ 系列样品常温下衍射数据 Rietveld 精修晶胞参数

x	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	$R_p/\%$	$R_{wp}/\%$	$R_{Brag}/\%$
0	9.671(1)	13.317(1)	9.578(1)	1233.6(1)	2.8	3.7	1.45
0.05	9.667(1)	13.311(1)	9.575(1)	1232.0(1)	2.6	3.3	1.32
0.1	9.664(1)	13.307(1)	9.572(1)	1230.9(1)	2.8	3.8	1.78
0.2	9.656(1)	13.293(1)	9.563(1)	1227.4(1)	2.2	2.8	1.02
0.3	9.647(1)	13.280(1)	9.554(1)	1223.9(1)	2.6	3.6	1.20
0.5	9.626(1)	13.249(1)	9.534(1)	1215.9(1)	2.7	3.6	1.65
0.8	9.593(1)	13.201(1)	9.500(1)	1203.0(1)	2.9	3.8	1.70

3.2. 变温 X 射线衍射分析

利用 TOPAS 软件对变温 XRD 数据进行 Rietveld 精修分析,晶胞参数精修结果如图 3 所示, $x=0.2$ 样品各温度下精修结构参数如表 2 所示.

从图 3 中可以看出,在室温—1000℃ 的温度范围内,所有的样品均表现为类 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 的负膨胀特征:晶胞参数 a, c 随着温度的升高而收缩,而晶胞参数 b 则随着温度的升高而增大,但整体的晶胞体积均表现为负膨胀的性质.

表 2 $\text{Sc}_{1.8}\text{Ga}_{0.2}\text{W}_3\text{O}_{12}$ 不同温度下结构参数*

温度(℃)	晶格常数/Å			Sc(Ga)	W1	W2	O1	O2	O3	O4	O5	O6
25	a:	9.6562(1)	x	0.4683(3)	0.25	0.1168(1)	0.100(1)	0.142(1)	0.008(1)	0.341(1)	0.065(1)	0.289(1)
	b:	13.2995(1)	y	0.3803(2)	0	0.3557(1)	0.141(1)	0.066(1)	0.263(1)	0.402(1)	0.471(1)	0.330(1)
	c:	9.5643(1)	z	0.2484(3)	0.4730(1)	0.3948(1)	0.075(1)	0.369(1)	0.321(1)	0.074(1)	0.324(1)	0.358(1)
50	a:	9.6547(1)	x	0.4682(3)	0.25	0.1167(1)	0.100(1)	0.142(1)	0.008(1)	0.340(1)	0.065(1)	0.289(1)
	b:	13.3013(1)	y	0.3805(2)	0	0.3558(1)	0.141(1)	0.066(1)	0.264(1)	0.402(1)	0.470(1)	0.330(1)
	c:	9.5632(1)	z	0.2486(3)	0.4730(1)	0.3946(1)	0.078(1)	0.369(1)	0.321(1)	0.072(1)	0.323(1)	0.357(1)
100	a:	9.6500(1)	x	0.4684(3)	0.25	0.1162(1)	0.099(1)	0.143(1)	0.008(1)	0.341(1)	0.065(1)	0.288(1)
	b:	13.3068(1)	y	0.3803(2)	0	0.3558(1)	0.141(1)	0.067(1)	0.264(1)	0.404(1)	0.469(1)	0.330(1)
	c:	9.5599(1)	z	0.2483(3)	0.4726(1)	0.3942(1)	0.077(1)	0.368(1)	0.321(1)	0.072(1)	0.323(1)	0.357(1)
150	a:	9.6462(1)	x	0.4689(3)	0.25	0.1157(1)	0.097(1)	0.144(1)	0.008(1)	0.340(1)	0.063(1)	0.288(1)
	b:	13.3107(1)	y	0.3804(2)	0	0.3558(1)	0.140(1)	0.068(1)	0.264(1)	0.404(1)	0.470(1)	0.331(1)
	c:	9.5574(1)	z	0.2484(3)	0.4724(1)	0.3939(1)	0.077(1)	0.369(1)	0.321(1)	0.071(1)	0.323(1)	0.358(1)
200	a:	9.6428(1)	x	0.4692(3)	0.25	0.1154(1)	0.098(1)	0.145(1)	0.008(1)	0.340(1)	0.063(1)	0.287(1)
	b:	13.3139(1)	y	0.3804(2)	0	0.3559(1)	0.141(1)	0.069(1)	0.264(1)	0.404(1)	0.469(1)	0.332(1)
	c:	9.5553(1)	z	0.2486(3)	0.4720(1)	0.3937(1)	0.077(1)	0.369(1)	0.320(1)	0.070(1)	0.324(1)	0.357(1)
250	a:	9.6396(1)	x	0.4694(3)	0.25	0.1150(1)	0.098(1)	0.146(1)	0.008(1)	0.341(1)	0.062(1)	0.286(1)
	b:	13.3166(1)	y	0.3805(2)	0	0.3558(1)	0.140(1)	0.069(1)	0.265(1)	0.405(1)	0.469(1)	0.332(1)
	c:	9.5531(1)	z	0.2483(4)	0.4721(1)	0.3933(1)	0.076(1)	0.368(1)	0.320(1)	0.070(1)	0.322(1)	0.356(1)
300	a:	9.6369(1)	x	0.4696(3)	0.25	0.1147(1)	0.097(1)	0.146(1)	0.008(1)	0.340(1)	0.062(1)	0.285(1)
	b:	13.3195(1)	y	0.3805(2)	0	0.3559(1)	0.141(1)	0.069(1)	0.265(1)	0.405(1)	0.468(1)	0.332(1)
	c:	9.5515(1)	z	0.2483(4)	0.4719(1)	0.3932(1)	0.076(1)	0.369(1)	0.318(1)	0.069(1)	0.322(1)	0.356(1)
350	a:	9.6338(1)	x	0.4700(3)	0.25	0.1144(1)	0.096(1)	0.146(1)	0.008(1)	0.341(1)	0.060(1)	0.287(1)
	b:	13.3214(1)	y	0.3805(2)	0	0.3559(1)	0.140(1)	0.069(1)	0.265(1)	0.406(1)	0.468(1)	0.333(1)
	c:	9.5496(1)	z	0.2486(4)	0.4717(1)	0.3929(1)	0.076(1)	0.369(1)	0.318(1)	0.069(1)	0.322(1)	0.356(1)
400	a:	9.6311(1)	x	0.4702(3)	0.25	0.1143(1)	0.096(1)	0.148(1)	0.008(1)	0.341(1)	0.059(1)	0.285(1)
	b:	13.3237(1)	y	0.3804(2)	0	0.3559(1)	0.141(1)	0.069(1)	0.265(1)	0.407(1)	0.467(1)	0.332(1)
	c:	9.5480(1)	z	0.2486(4)	0.4716(1)	0.3927(1)	0.076(1)	0.369(1)	0.317(1)	0.069(1)	0.321(1)	0.355(1)
450	a:	9.6281(1)	x	0.4702(3)	0.25	0.1141(1)	0.097(1)	0.148(1)	0.008(1)	0.342(1)	0.059(1)	0.284(1)
	b:	13.3251(1)	y	0.3805(2)	0	0.3559(1)	0.141(1)	0.069(1)	0.266(1)	0.407(1)	0.466(1)	0.332(1)
	c:	9.5461(1)	z	0.2484(4)	0.4716(1)	0.3924(1)	0.075(1)	0.369(1)	0.319(1)	0.069(1)	0.320(1)	0.357(1)
500	a:	9.6256(1)	x	0.4703(3)	0.25	0.1138(1)	0.096(1)	0.149(1)	0.008(1)	0.341(1)	0.058(1)	0.284(1)
	b:	13.3269(1)	y	0.3808(2)	0	0.3559(1)	0.141(1)	0.070(1)	0.266(1)	0.407(1)	0.467(1)	0.333(1)
	c:	9.5447(1)	z	0.2484(4)	0.4716(1)	0.3922(1)	0.074(1)	0.370(1)	0.319(1)	0.069(1)	0.320(1)	0.357(1)
550	a:	9.6231(1)	x	0.4701(3)	0.25	0.1136(1)	0.097(1)	0.150(1)	0.009(1)	0.342(1)	0.058(1)	0.283(1)
	b:	13.3284(1)	y	0.3808(2)	0	0.3560(1)	0.141(1)	0.070(1)	0.267(1)	0.408(1)	0.467(1)	0.334(1)

续表 2

温度(℃)	晶格常数/Å	Sc(Ga)	W1	W2	O1	O2	O3	O4	O5	O6
600	<i>c</i> : 9.5431(1)	<i>z</i> 0.2488(4)	0.4715(2)	0.3921(1)	0.074(1)	0.370(1)	0.318(1)	0.069(1)	0.319(1)	0.357(1)
	<i>a</i> : 9.6207(1)	<i>x</i> 0.4710(4)	0.25	0.1135(1)	0.097(1)	0.151(1)	0.006(1)	0.343(1)	0.058(1)	0.284(1)
	<i>b</i> : 13.3296(1)	<i>y</i> 0.3810(2)	0	0.3558(1)	0.141(1)	0.069(1)	0.266(1)	0.408(1)	0.465(1)	0.334(1)
650	<i>c</i> : 9.5417(1)	<i>z</i> 0.2489(4)	0.4712(2)	0.3918(1)	0.073(1)	0.370(1)	0.317(1)	0.068(1)	0.318(1)	0.355(1)
	<i>a</i> : 9.6186(1)	<i>x</i> 0.4709(3)	0.25	0.1133(1)	0.097(1)	0.152(1)	0.007(1)	0.342(1)	0.059(1)	0.284(1)
	<i>b</i> : 13.3312(1)	<i>y</i> 0.3810(2)	0	0.3559(1)	0.140(1)	0.070(1)	0.266(1)	0.407(1)	0.466(1)	0.334(1)
700	<i>c</i> : 9.5405(1)	<i>z</i> 0.2490(4)	0.4711(1)	0.3917(1)	0.073(1)	0.370(1)	0.317(1)	0.067(1)	0.319(1)	0.355(1)
	<i>a</i> : 9.6164(1)	<i>x</i> 0.4706(3)	0.25	0.1133(1)	0.095(1)	0.150(1)	0.005(1)	0.34(1)	0.058(1)	0.286(1)
	<i>b</i> : 13.3324(1)	<i>y</i> 0.3813(2)	0	0.3558(1)	0.140(1)	0.072(1)	0.266(1)	0.408(1)	0.466(1)	0.334(1)
750	<i>c</i> : 9.5391(1)	<i>z</i> 0.2486(4)	0.4710(2)	0.3917(1)	0.077(1)	0.369(1)	0.315(1)	0.068(1)	0.318(1)	0.355(1)
	<i>a</i> : 9.6143(1)	<i>x</i> 0.4704(3)	0.25	0.113(1)	0.096(1)	0.151(1)	0.007(1)	0.344(1)	0.058(1)	0.285(1)
	<i>b</i> : 13.3337(1)	<i>y</i> 0.3813(2)	0	0.3560(1)	0.141(1)	0.072(1)	0.266(1)	0.408(1)	0.466(1)	0.334(1)
800	<i>c</i> : 9.5377(1)	<i>z</i> 0.2485(4)	0.4710(2)	0.3915(1)	0.076(1)	0.369(1)	0.318(1)	0.068(1)	0.319(1)	0.354(1)
	<i>a</i> : 9.6118(1)	<i>x</i> 0.4706(4)	0.25	0.1128(1)	0.098(1)	0.150(1)	0.007(1)	0.342(1)	0.059(1)	0.286(1)
	<i>b</i> : 13.3345(1)	<i>y</i> 0.3815(2)	0	0.3559(1)	0.140(1)	0.073(1)	0.265(1)	0.408(1)	0.465(1)	0.336(1)
850	<i>c</i> : 9.5361(1)	<i>z</i> 0.2488(4)	0.4708(2)	0.3912(1)	0.076(1)	0.368(1)	0.317(1)	0.067(1)	0.318(1)	0.354(1)
	<i>a</i> : 9.6100(1)	<i>x</i> 0.4708(4)	0.25	0.1127(1)	0.098(1)	0.151(1)	0.006(1)	0.343(1)	0.058(1)	0.286(1)
	<i>b</i> : 13.3355(1)	<i>y</i> 0.3817(2)	0	0.3560(1)	0.140(1)	0.073(1)	0.265(1)	0.407(1)	0.466(1)	0.335(1)
900	<i>c</i> : 9.5350(1)	<i>z</i> 0.2486(4)	0.4705(2)	0.3911(1)	0.075(1)	0.367(1)	0.315(1)	0.065(1)	0.317(1)	0.351(1)
	<i>a</i> : 9.6085(1)	<i>x</i> 0.4710(4)	0.25	0.1125(1)	0.099(1)	0.152(1)	0.005(1)	0.341(1)	0.059(1)	0.287(1)
	<i>b</i> : 13.3369(1)	<i>y</i> 0.3819(3)	0	0.3560(1)	0.139(1)	0.073(1)	0.265(1)	0.406(1)	0.467(1)	0.336(1)
950	<i>c</i> : 9.5341(1)	<i>z</i> 0.2485(5)	0.4705(2)	0.3910(1)	0.077(1)	0.368(1)	0.314(1)	0.064(1)	0.316(1)	0.349(1)
	<i>a</i> : 9.6070(1)	<i>x</i> 0.4708(4)	0.25	0.1124(1)	0.100(1)	0.153(1)	0.004(1)	0.345(1)	0.057(1)	0.288(1)
	<i>b</i> : 13.3378(1)	<i>y</i> 0.3821(3)	0	0.3560(1)	0.140(1)	0.074(1)	0.264(1)	0.406(1)	0.468(1)	0.337(1)
1000	<i>c</i> : 9.5333(1)	<i>z</i> 0.2490(5)	0.4706(2)	0.3908(1)	0.076(1)	0.368(1)	0.315(1)	0.064(1)	0.317(1)	0.350(1)
	<i>a</i> : 9.6059(1)	<i>x</i> 0.4709(5)	0.25	0.1123(1)	0.100(1)	0.153(1)	0.004(1)	0.344(1)	0.057(1)	0.287(1)
	<i>b</i> : 13.3391(1)	<i>y</i> 0.3817(3)	0	0.3560(1)	0.140(1)	0.072(1)	0.265(1)	0.406(1)	0.468(1)	0.338(1)
	<i>c</i> : 9.5326(1)	<i>z</i> 0.2486(5)	0.4703(2)	0.3908(1)	0.075(1)	0.369(1)	0.312(1)	0.060(1)	0.313(1)	0.350(1)

* 精修 R_p 因子在 3.0%—3.8% 之间, R_{wp} 因子在 4.0%—5.0% 之间, R_{Brag} 在 1.5%—1.8% 之间. 除 W1 原子占据 4c 晶位外, 其余原子均为 8d 晶位.

3.3. 负热膨胀性能研究

图 4 表示了样品的体积相对膨胀率(R_v)与温度的关系,从图中可以看出,随着 Ga 含量的增加,样品的负膨胀逐渐减弱,向零膨胀靠近. 当温度在 25—1000 ℃之间,随着 x 从 0 增加到 0.8,晶胞体积的相对膨胀率从 -0.71% 逐渐降低为 -0.27%. 而且在 300 ℃以下,体积变化率相对较大,在 300—800 ℃之间变化率比较稳定,在 800 ℃以上,具有向正膨胀转变的趋势.

根据不同温度下的晶胞参数结果,可以计算其

在 25—1000 ℃温度范围内的平均体膨胀系数及线膨胀系数,结果如表 3 所示.

从表中可以看出, a, c 晶轴方向及体积、线平均膨胀系数均为负,绝对值均随着 Ga 含量的增加而减小. 而 b 晶轴方向平均膨胀系数为正,其值随着 Ga 含量的增加而增加. 当 $x=0$ 时,平均线膨胀系数为 $-2.44 \times 10^{-6}/K$,这与 Sleight 等^[8]报道的结果相一致.

为了尽量避免晶胞参数数据的误差对某温度下膨胀系数的计算结果的影响,我们用 4 次多项式对晶胞体积随温度的变化关系曲线进行拟合,并对

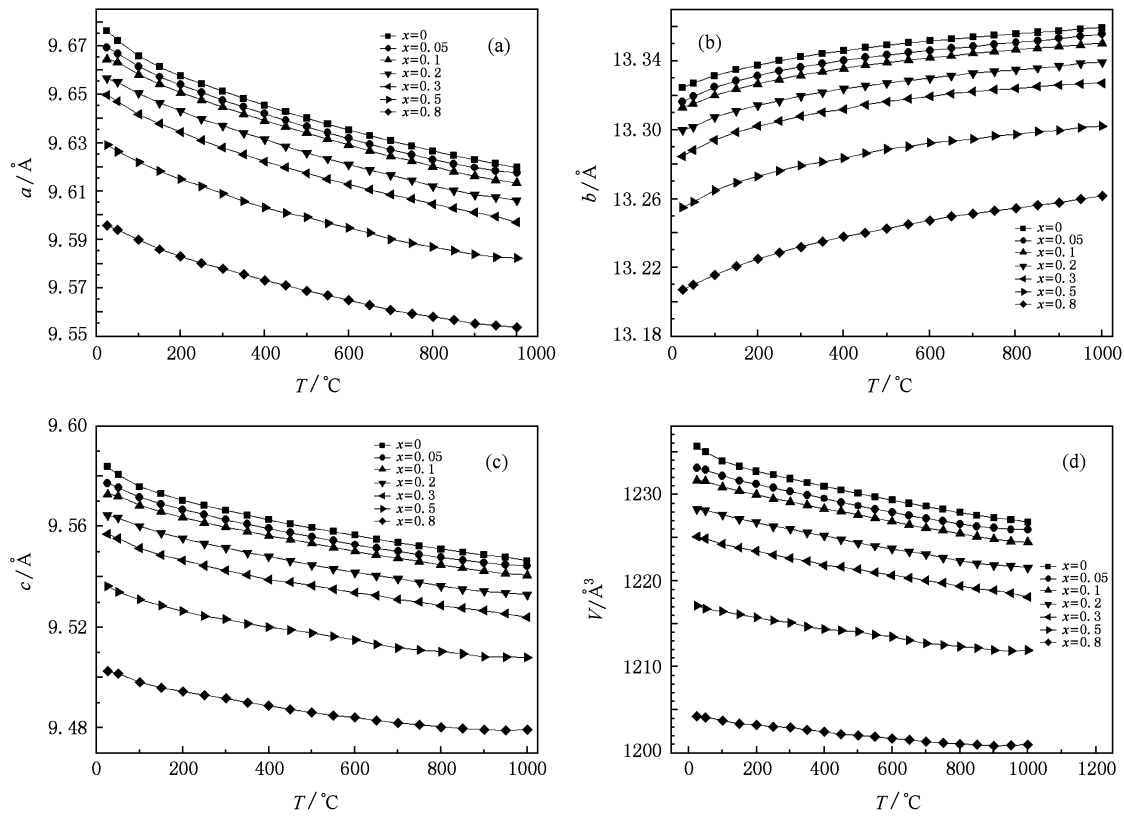


图3 $\text{Sc}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ 系列样品晶胞参数与温度的关系图 (a) a ; (b) b ; (c) c ; (d) V

表3 $\text{Sc}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ 各方向平均线膨胀系数、平均体膨胀系数 α_V 及平均线膨胀系数 α_L 数表($10^{-6}/\text{K}$)

	$x=0$	$x=0.05$	$x=0.1$	$x=0.2$	$x=0.3$	$x=0.4$	$x=0.5$
α_a	-6.01	-5.51	-5.43	-5.37	-5.36	-5.00	-4.49
α_b	2.69	3.02	2.88	3.07	3.05	3.66	4.23
α_c	-4.01	-3.52	-3.45	-3.42	-3.40	-3.05	-2.52
α_V	-7.33	-6.02	-6.00	-5.72	-5.71	-4.39	-2.78
α_L^*	-2.44	-2.01	-2.00	-1.91	-1.90	-1.46	-0.93

* 按 $\alpha_L \approx \alpha_V/3$ 进行计算.

拟合结果进行微分并除以该温度点下拟合出的晶胞体积,即可得到该温度下体膨胀系数的值. 结果如图5所示. 结果表明,对于未掺杂 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 样品,当温度从室温升高到 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,体积膨胀系数从 $-17 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 减小至 $-7 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$,在温度为 $300\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,体积膨胀系数基本稳定为约 $-6.2 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$,在 $800\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,体积膨胀系数绝对值随着温度的增加而减小并向零膨胀靠近或向正膨胀转变. 不同 Ga 掺杂量的样品与未掺杂的样品具有类似的特征,而且随着 Ga 掺杂量的增加,体积膨胀系数的绝对值随之减小,但在 $x=0.1\text{--}0.3$ 之间,体积膨胀系数变化不大,这与平均

体积膨胀系数及各晶轴方向的平均线膨胀系数与成分的变化相一致. 总体而言随着 Ga 掺杂量的增加,其负膨胀性能逐渐减弱,但与成分的关系较为复杂,并非线性的改变.

前人研究表明, $\text{A}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 型化合物晶体结构中, A 与周围的 O 形成八面体配位,而 W 与 O 呈四面体配位, A-O 八面体与 W-O 四面体以角顶相联,其负膨胀是由于配位体之间的转动所致^[16]. $x=0.2$ 样品在不同的温度下,其多面体之间的联结方式并没有发生变化,但 W-O-Sc(Ga) 的键角随温度发生了有规律的变化(图6). 从图中可以看出, W-O_{2,3,5}-Sc(Ga) 键角随着温度的升高而减小,而 W-O₆-Sc(Ga)

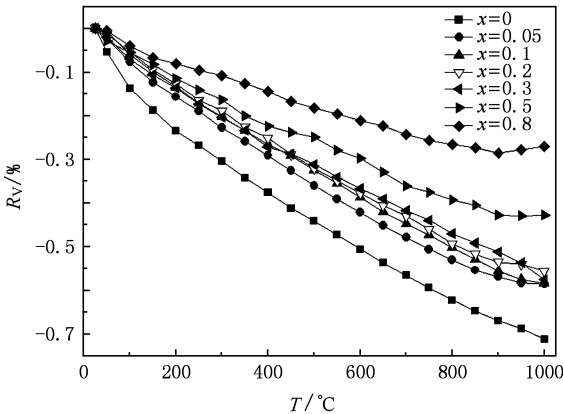


图4 $\text{Sc}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ 系列样品晶胞体积相对膨胀率(R_v)与温度的关系

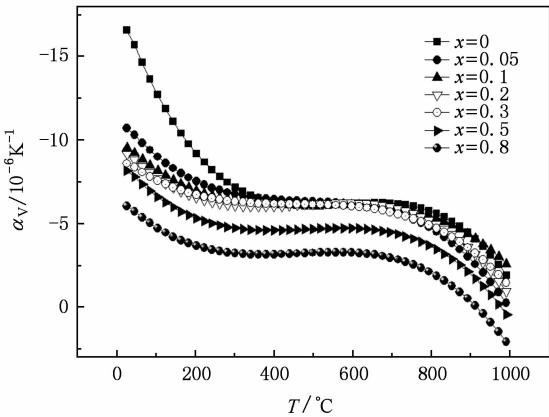


图5 $\text{Sc}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ 系列体积膨胀系数与温度的关系

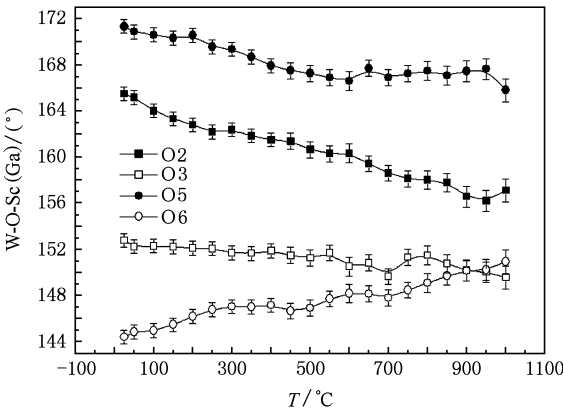


图6 $\text{Sc}_{1.8}\text{Ga}_{0.2}\text{W}_3\text{O}_{12}$ W-O-Sc(Ga)的键角随温度的变化关系

键角随着温度的升高而升高,其他成分的样品均有

类似的特征. 这说明 $\text{Sc}_{1.8}\text{Ga}_{0.2}\text{W}_3\text{O}_{12}$ 晶体结构中 Sc(Ga)-O 八面体与 W-O 四面体之间随着温度的升高,发生了有规律的转动,致使呈现负膨胀的特征.

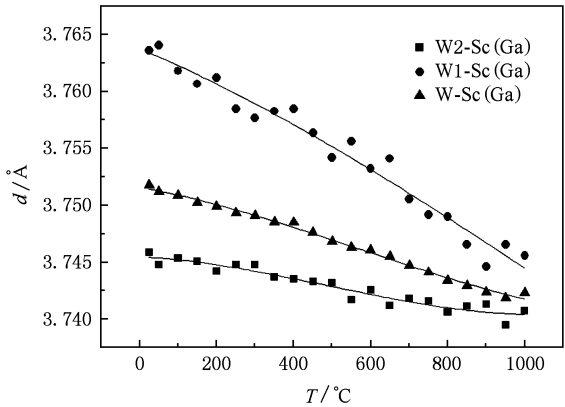


图7 $\text{Sc}_{1.8}\text{Ga}_{0.2}\text{W}_3\text{O}_{12}$ 配位多面体中心阳离子间平均间距与温度的关系

根据表 2 的数据,可以计算出 $\text{Sc}_{1.8}\text{Ga}_{0.2}\text{W}_3\text{O}_{12}$ 配位多面体中心阳离子 Sc(Ga)-W1, Sc(Ga)-W2 及 Sc(Ga)-W 在不同温度下的平均间距,结果如图 7 所示. 从图中可以看出,中心阳离子的平均间距随着温度的升高而减小,这与其负膨胀的性能相一致. 在 800 °C 以上,中心阳离子间平均间距的减小具有变缓的趋势,这正好与热膨胀系数在这一温度区间朝正膨胀转化的趋势相一致.

4. 结 论

采用固相反应法成功制备 $\text{Sc}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ 系列固溶体. 通过固相反应,不能获得 $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 端元化合物,意味着 Ga 只能部分代替 Sc 进入晶格中形成置换固溶体. 随着 Ga 掺杂量的增加, $\text{Sc}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ 的晶胞参数 a, c 及晶胞体积随之下降,而晶胞参数 b 随之增加. 所有样品均具有负膨胀性能,平均体积膨胀系数绝对值随着 Ga 含量的增加而减小,逐渐向零膨胀靠近. 在室温—300 °C 之间,随着温度的增加,体积膨胀系数绝对值急剧减小,而在 300—800 °C 之间基本保持稳定,当温度大于 800 °C 时,体积膨胀系数绝对值继续减小,向零膨胀靠近,并具有向正膨胀转化的趋势.

- [1] Sleight A W, Mary T A, Evans U S A, patent 5514360 [1995]
- [2] Korthuis V, Khosrovani N, Sleight A W 1998 *Chem. Mater.* **7** 412
- [3] Li J, Sleight A W, Jones C Y, Toby B H 2005 *J. Solid State Chem.* **178** 285
- [4] Ahemd S I, Dalba G, Fornasini, Vaccari M 2009 *Phys. Rev. B* **79** 104302
- [5] Mary T A, Sleight A W 1999 *J. Mater. Res.* **14** 912
- [6] Hao Y M, Zhao M, Zhou Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2334 (in Chinese) [郝延明、赵 森、周 严 2005 物理学报 **54** 2334]
- [7] Cui C X, Hao Y M, Meng F B 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 999 [崔春翔、郝延明、孟凡斌 2003 物理学报 **52** 999]
- [8] Evans J S O, Mary T A, Sleight A W 1998 *J. Solid State Chem.* **137** 148
- [9] Forster P M, Yokochi A, Sleight A W 1998 *J. Solid State Chem.* **140** 157
- [10] Xiao X L, Cheng Y Z, Peng J, Wu M M, Chen D F, Hu Z B, Kiyamagi R, Fieramosca J S, Short S, Jorgensen 2008 *Solid State Sci.* **10** 321
- [11] Wu M M, Peng J, Cheng Y Z, Wang H, Yu Z X, Chen D F, Hu Z B 2006 *Solid State Sci.* **8** 665
- [12] Wu M M, Cheng Y Z, Peng J, Xiao X L, Chen D F, Kiyamagi R, Fieramosca J S, Short S, Jorgensen J, Hu Z B 2007 *Mater. Res. Bull.* **42** 2090
- [13] Wu M M, Peng J, Cheng Y Z, Xiao X L, Hao Y M, Hu Z B 2007 *Mater. Sci. Engin. B* **137** 144
- [14] Yu Z X, Peng J, Wang H, Wu M M, Cheng Y Z, Hu Z B, Chen D F 2008 *Sci. China Ser. E* **51** 25
- [15] Wu M M, Xiao X L, Hu Z B, Liu Y T, Chen D F 2009 *Solid State Sci.* **11** 325
- [16] Evans J S O, Mary T A, Sleight A W 1997 *J. Solid State Chem.* **133** 580

Negative thermal expansion of $\text{Sc}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ solid solution^{*}

Liu Fu-Sheng[†] Chen Xian-Peng Xie Hua-Xing Ao Wei-Qin Li Jun-Qin

(College of Materials Science and Engineering, Shenzhen University and Shenzhen Key Laboratory of Special Functional Materials, Shenzhen 518060, China)

(Received 16 July 2009; revised manuscript received 9 September 2009)

Abstract

Series of Ga-doped $\text{Sc}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ samples ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8$) were synthesized by solid state reaction at 1100 °C. Rietveld refinement of the X-ray powder diffraction patterns show that Ga substituted Sc in $\text{Sc}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ structure successfully. The client component $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ cannot be obtained in this work. The lattice parameters obtained by Rietveld refinement showed that all samples have negative thermal expansion between 25—1000 °C. Lattice parameters a , c and cell volume of the $\text{Sc}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ decrease with the increases of Gallium content, but accompanied with the expansion of lattice parameter b . The average volume expansion coefficient also decreases with the increase of the Gallium content. As the temperature increases, the absolute value of the volume expansion coefficients decrease dramatically between room temperature and 300 °C, but remain almost unchanged between 300 and 800 °C, and decrease further at the temperature higher than 800 °C, tending to zero and turning into positive expansion.

Keywords: negative thermal expansion, volume expansion coefficient, Rietveld refinement

PACC: 6110M, 6570

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grand No. 50871070) and Fundamental Research Project of Shenzhen (Grand Nos. JC200903120081A, CXB200903090012A).

[†] E-mail: fslu@szu.edu.cn