

ZrV<sub>2-x</sub>P<sub>x</sub>O<sub>7</sub> 固溶体的相变与热膨胀性质的研究\*袁焕丽<sup>1)</sup> 袁保合<sup>1)2)</sup> 李芳<sup>1)</sup> 梁二军<sup>1)†</sup>

1) (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)

2) (华北水利水电学院, 郑州 450011)

(2012年2月3日收到; 2012年6月17日收到修改稿)

本文采用固相烧结法制备了 ZrV<sub>2-x</sub>P<sub>x</sub>O<sub>7</sub> ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$ ) 系列材料. 粉末 X 射线衍射 (XRD) 分析表明, 所制备材料的结构为单一立方相. 应用变温拉曼光谱研究该材料相变, 变温拉曼光谱研究表明, 材料起始相变温度随着 P<sup>5+</sup> 替代 V<sup>5+</sup> 量的增加逐渐降低,  $x = 0, 0.4, 0.8, 1$  对应的相变温度分别为 383 K, 363 K, 273 K, 213 K. 热膨胀测试结果表明: 随着 P 替代量的增加正—负膨胀转变温度先降低后增加,  $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$  对应的正—负膨胀转变温度分别为 429 K, 403 K, 372 K, 390 K, 398 K 和 435 K. 本文指出了该系列材料存在两个相变过程, 为设计和制备 ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 基室温附近的负热膨胀材料奠定了良好的基础.

关键词: 负热膨胀, 相变, 拉曼光谱

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

## 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产生热冲击常会导致器件疲劳、性能下降、临时性或永久性失效甚至断裂, 带来严重后果. 利用低热膨胀系数材料或零热膨胀系数材料, 可以大大提高器件的抗热冲击性能和稳定性. 涵盖室温的大温度范围的高性能负热膨胀、零膨胀与任意可控膨胀材料是高精密器件和仪器装备制造的基础, 在光电子、微电子和航天航空等领域具有重要应用前景. 性能优异的负热膨胀材料<sup>[1-18]</sup>是制备零膨胀和任意可控膨胀材料和器件的基础, 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.

目前研究最多的负热膨胀材料是 ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>[1-5]</sup>. 立方相 ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 在 0.5—1050 K 都表现为各向同性的负热膨胀性能, 但由于其在室温下是亚稳相结构, 具有较低的相变压力 (0.21 GPa 开始向正交相转

变) 和相变温度 (430 K 发生有序到无序相的转变), 温度相变前后的膨胀系数分别为  $-8.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  和  $-4.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , 压力相变前后的膨胀系数分别为  $-8.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  和  $-1.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , 且其在温度高于 770 K 时发生分解, 使其与其他材料复合时易发生相变、分解, 较难应用于高温和高压环境, 这些都限制了 ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 的应用. 基于这些原因, 寻求新的热稳定性较好的负热膨胀材料具有重要意义<sup>[1-5]</sup>. A<sub>2</sub>(MO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (A 为稀土或过渡金属) 系列负热膨胀材料具有选材广泛, 负热膨胀温度范围大, 常温下是稳定相等特点, 但该系列材料一般展现出各向异性的负热膨胀性质<sup>[6-9]</sup>. ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 不仅具有各向同性的负热膨胀性, 且其室温下为稳定相. 但 ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 在 350—375 K 温度区间存在一个相变过程, 350 K 以下是  $3 \times 3 \times 3$  超结构立方相, 表现为正的热膨胀性能, 375 K 以上为  $1 \times 1 \times 1$  结构的立方相, 表现为负热膨胀特性<sup>[10-19]</sup>. 如果能够将其相变温度降低至室温以下, 该材料将具有重要的应用前景.

从 1995 年到 2001 年 Sleight 小组就

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10974183); 教育部博士点基金 (批准号: 20114101110003) 和郑州市创新团队基金 (批准号: 2011-03) 资助的课题.

† E-mail: ejliang@zzu.edu.cn

对  $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$  系列材料进行了研究<sup>[10-13]</sup>, 分别采用变温磁共振<sup>[10]</sup>、高分辨中子衍射<sup>[11,12]</sup>、电子衍射<sup>[13,14]</sup> 等方法测定了  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  和  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  的相变温度; 并指出只有当 V—O—V 键角为  $180^\circ$  时材料才展现出负热膨胀性质<sup>[10,11,13]</sup>,  $3 \times 3 \times 3$  超结构中有 89% 的 V—O—V 键角为  $160^\circ$  另外 11% 的 V—O—V 键角为  $180^\circ$ <sup>[11]</sup>, 直到 1998 年利用电子衍射方法测定出  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  的两个相变点分别为 350 K 和 375 K<sup>[13]</sup>. Yamamura 小组近几年应用热分析方法测定了  $\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{V}_2\text{O}_7$  的相变点<sup>[15,16]</sup>. 由于该材料的相变过程中吸热放热变化非常小, 对热分析实验仪精度要求非常高, 一般热分析难以看到相变. 由于晶格振动对材料结构非常敏感<sup>[5-8,17-20]</sup>, 应用拉曼光谱法测定材料的相变温度具有很大优势, Kruger 小组应用拉曼光谱与红外光谱法研究了  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$ <sup>[17]</sup> 和  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ <sup>[18]</sup> 的压力相变.

本文采用  $\text{P}^{5+}$  部分替代  $\text{V}^{5+}$ , 用固相烧结法制备  $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$  系列固溶体, 研究  $\text{P}^{5+}$  的替代量对  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  由  $3 \times 3 \times 3$  超结构向  $1 \times 1 \times 1$  结构相变温度的影响, 并采用变温拉曼光谱法来测定  $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$  系列材料的相变温度.

## 2 实验

以  $\text{ZrO}_2$  (纯度为 99.9%)、 $\text{V}_2\text{O}_5$  (纯度为 99.9%) 和  $\text{P}_2\text{O}_5$  (纯度为 99.9%) 粉末为原料, 按目标产物  $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$  ( $x = 0, 0.4, 0.8, 1.0$ ) 固溶体的化学计量比称取、混合、研磨, 干压成型, 得到圆柱形素坯, 然后在 923—1073 K 温度下烧结 6—8 h 后, 随炉冷却至室温.

采用 D/MAX-3B 型转靶 X 射线粉末衍射仪对所制备的样品进行物相分析, 采用 Renishaw 公司的 MR-2000 拉曼光谱仪对样品进行拉曼光谱分析, 激发波长为 532 nm. 变温拉曼温控设备采用 TMS94 型精密温度控制器, 该设备可以在一个温度点保温时间 60 min 温度误差  $\pm 1$  K. 利用德国 Linseis L76 热膨胀仪测定产物从 290—873 K 的热膨胀曲线.

## 3 结果与讨论

图 1 是所制备的  $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$  ( $x = 0.0, 0.4, 0.8, 1.0$ ) 固溶体在室温下的 XRD 图谱.  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  在

室温下 (350 K 以下) 为  $3 \times 3 \times 3$  超结构立方相, 属于空间群  $Pa\bar{3}$  ( $Z = 108$ ). 其 XRD 图谱的典型特征是在  $35^\circ$  到  $60^\circ$  之间的各个衍射峰右边均伴有次级峰. 随着  $\text{P}^{5+}$  含量的增加, 在  $30^\circ$  到  $60^\circ$  之间的各个衍射峰右边的次级衍射峰逐渐减弱; 当  $x = 0.8$  和 1.0 时, 次级衍射峰消失.  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  在 375 K 以上为  $1 \times 1 \times 1$  立方结构, 同属于空间群  $Pa\bar{3}$  ( $Z = 4$ ). 图 2 是  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  的  $3 \times 3 \times 3$  超结构立方相 (298 K, ICDD-JCPDS-PDF No. 01-088-0587) 和  $1 \times 1 \times 1$  结构立方相 (743 K, No. 01-088-0583) 的 XRD 图谱.  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  在高温下转变为  $1 \times 1 \times 1$  结构的立方相, 次级衍射峰消失. 由此可以推断, 随着  $\text{P}^{5+}$  替代量的增加, 室温下  $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$  固溶体的  $3 \times 3 \times 3$  超结构立方相逐渐减少, 当  $x = 0.8$  和 1.0 时,  $3 \times 3 \times 3$  超结构立方相消失, 在室温下可能已开始发生从  $3 \times 3 \times 3$  超结构到  $1 \times 1 \times 1$  的立方相结构转变.

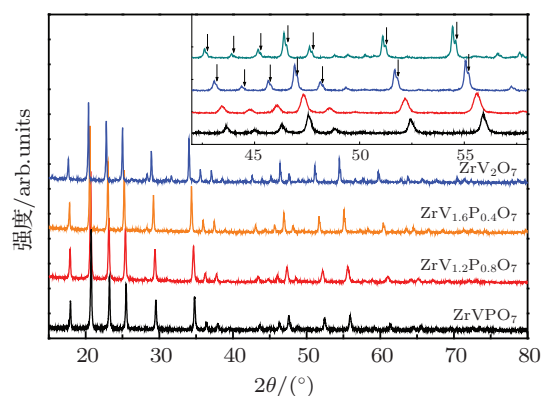


图 1  $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$  室温 XRD 图谱

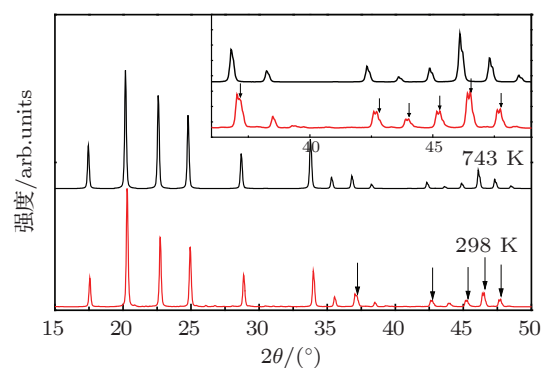


图 2  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  在 298 K 和 743 K 的 XRD 图谱

随着  $\text{P}^{5+}$  含量的增加, 固溶体的衍射峰逐渐向高角度移动, 表明  $\text{P}^{5+}$  的取代使固溶体的晶胞参数变小. 由于  $\text{P}^{5+}$  的离子半径 (0.038 nm) 小于  $\text{V}^{5+}$  的离子半径 (0.059 nm), 导致晶胞参数随着  $\text{P}^{5+}$

对  $V^{5+}$  替代量的增加而逐渐减小. 图 3 是根据图 1 的 XRD 图谱计算出的  $ZrV_{2-x}P_xO_7$  ( $x = 0, 0.4, 0.8, 1.0$ ) 固溶体的晶格常数随着  $P^{5+}$  替代量变化. 研究表明<sup>[8]</sup>,  $ZrV_2O_7$  在高温  $1 \times 1 \times 1$  的立方相结构中, 所有  $V-O-V$  链平均夹角为  $180^\circ$ ; 而在低温  $3 \times 3 \times 3$  超结构的立方相中, 有 89% 的  $V-O-V$  链被弯曲为  $160^\circ$ , 只有 11% 的  $V-O-V$  链保持为  $180^\circ$ . 由于  $P^{5+}$  的离子半径比  $V^{5+}$  小, 随着  $P^{5+}$  替代量的增加, 会使晶格中的孔隙率增大, 从而导致  $V-O-V$  (或  $V-O-P$  或  $P-O-P$ ) 键角增大, 使其逐渐从  $160^\circ$  左右被拉大到接近  $180^\circ$ . 这可能是  $ZrV_{2-x}P_xO_7$  固溶体随  $P^{5+}$  替代量的增大而  $3 \times 3 \times 3$  超结构立方相逐渐消失的原因.

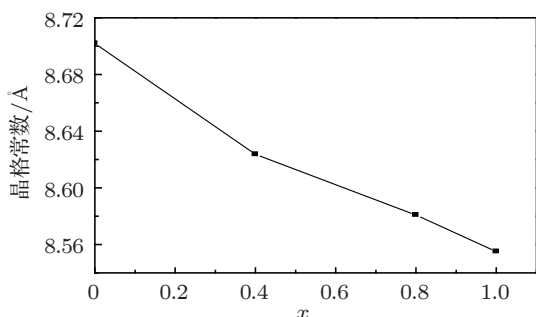


图 3  $ZrV_{2-x}P_xO_7$  的晶格常数随  $x$  变化曲线

图 4 是  $ZrV_{2-x}P_xO_7$  ( $x = 0, 0.4, 0.8, 1.0$ ) 固溶体的室温 Raman 光谱.  $ZrV_2O_7$  由  $ZrO_6$  八面体和  $VO_4$  四面体组成, 每个八面体通过顶角 O 原子与 6 个四面体相连, 而每个四面体只有三个顶角 O 原子与八面体共享, 剩余的一个顶角与另一个四面体共享. 通过与其他八面体与四面体共顶角框架结构的 Raman 光谱对比<sup>[6,17-19]</sup>, 在  $1100-910\text{ cm}^{-1}$ ,  $910-700\text{ cm}^{-1}$ ,  $450-550\text{ cm}^{-1}$  和  $400-320\text{ cm}^{-1}$  的拉曼峰可以分别指认为  $VO_4$  的对称伸缩 ( $\nu_1$ )、反对称伸缩 ( $\nu_3$ )、反对称弯曲 ( $\nu_4$ ) 和对称弯曲 ( $\nu_2$ ) 振动模, 更低波数的拉曼带则来源于 Zr 原子的移动,  $VO_4$  四面体的平动和天平动模式<sup>[17,19]</sup>. 随着  $P^{5+}$  替代量的增大, 在  $876, 1043$  和  $1092\text{ cm}^{-1}$  附近出现新的 Raman 峰, 且随  $P^{5+}$  替代量的增大而增强. 这些新的 Raman 峰可以指认为  $PO_4$  四面体的对称和反对称伸缩振动模.  $PO_4$  四面体的对称和反对称伸缩振动模的能量明显高于对应的  $VO_4$  四面体. 同时, 由于 P 的掺入使位于  $776\text{ cm}^{-1}$  处的  $VO_4$  四面体反对称伸缩振动的 Raman 峰向高波数移动<sup>[19]</sup>, 而  $988\text{ cm}^{-1}$  处的  $VO_4$  四面体对称振

动 Raman 峰向低波数移动. 由于 P 的较小离子半径和大的电负性 (2.19 Pauling), 使  $PO_4$  四面体比  $VO_4$  四面体 (V 的电负性 1.63 Pauling) 具有较小的体积和较高的硬度 (键强度), 因此具有较高的伸缩振动能量. 较小的 P 离子半径使氧-氧之间具有较大排斥力, 从而使  $VO_4$  四面体的硬度增大, 引起  $VO_4$  四面体的形变和伸缩振动模发生明显频移, 此结果符合晶格振动光谱学原理<sup>[20]</sup>. 同时, 随着  $P^{5+}$  的掺入, 引起  $VO_4$  四面体的形变和晶格畸变, 从而使拉曼峰明显展宽. 随着  $P^{5+}$  的掺入, 在  $233\text{ cm}^{-1}$  附近出现明显凸起. 低波数的 Raman 模对应于桥氧原子的横向振动或 Zr, P, V 原子相对于桥氧原子的天平动或平动, 这些外模是产生负热膨胀的主要原因.

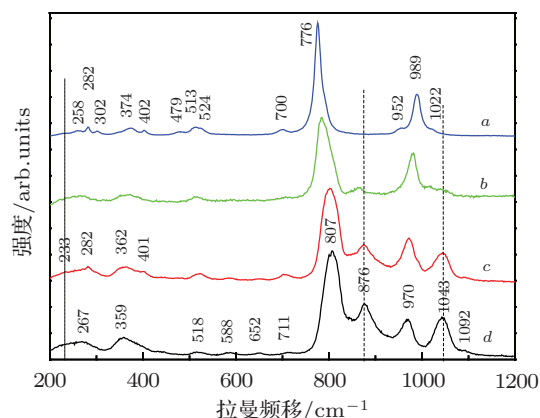


图 4  $ZrV_{2-x}P_xO_7$  的拉曼光谱图 (曲线 a—d 的  $x$  分别为 0, 0.4, 0.8, 1.0)

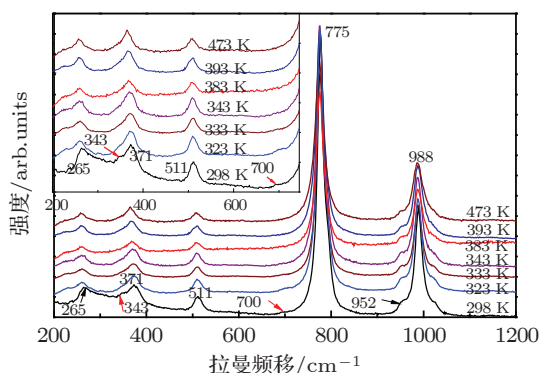


图 5  $ZrV_2O_7$  的变温拉曼光谱图

图 5 是  $ZrV_2O_7$  在  $323-473\text{ K}$  之间的变温 Raman 光谱. 对比不同温度下的 Raman 光谱可知, 随着温度的升高在  $343\text{ cm}^{-1}$  和  $700\text{ cm}^{-1}$  处的 Raman 峰逐渐减弱, 它们在温度升至  $383\text{ K}$  时完全消失, 与图 1 结合可知这两个峰对应于  $3 \times 3 \times 3$  超结构立方相的特征峰. 当温度降回至  $383\text{ K}$  以

下时, 在  $343\text{ cm}^{-1}$  和  $700\text{ cm}^{-1}$  处的 Raman 峰重新出现, 说明该相变过程是可逆的. 由此可以推断  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  低温相的特征峰位于  $343\text{ cm}^{-1}$  和  $700\text{ cm}^{-1}$  处,  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  ( $3 \times 3 \times 3$  的超结构立方相) 在  $383\text{ K}$  转变为  $1 \times 1 \times 1$  结构的立方相. 同时注意到, 随着温度的升高, 在  $233\text{ cm}^{-1}$  附近发生明显凸起. 结合图 4, 这种凸起或多或少与  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  的  $3 \times 3 \times 3$  的超结构立方相减少或消失有关. 也就是说,  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  的  $3 \times 3 \times 3$  的超结构在远低于  $383\text{ K}$  时就可能开始相变, 直到  $383\text{ K}$  以上才完全转变为  $1 \times 1 \times 1$  结构的立方相.

图 6 是  $\text{ZrV}_{1.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_7$  在  $293\text{—}473\text{ K}$  之间的变温 Raman 光谱. 对比不同温度下的 Raman 光谱, 在  $308\text{ cm}^{-1}$ ,  $438\text{ cm}^{-1}$ ,  $709\text{ cm}^{-1}$  和  $903\text{ cm}^{-1}$  处 Raman 峰随温度的升高逐渐减弱. 在温度升至  $363\text{ K}$  时, 对应于  $3 \times 3 \times 3$  的超结构立方相标志的  $438\text{ cm}^{-1}$  和  $709\text{ cm}^{-1}$  处的 Raman 峰消失. 当温度降回  $363\text{ K}$  时,  $438\text{ cm}^{-1}$  和  $709\text{ cm}^{-1}$  处 Raman 峰重新出现.  $\text{ZrV}_{1.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_7$  同样存在两种相: 低温相与高温相. 由该图可以看出  $\text{ZrV}_{1.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_7$  相变温度降至  $363\text{ K}$ .

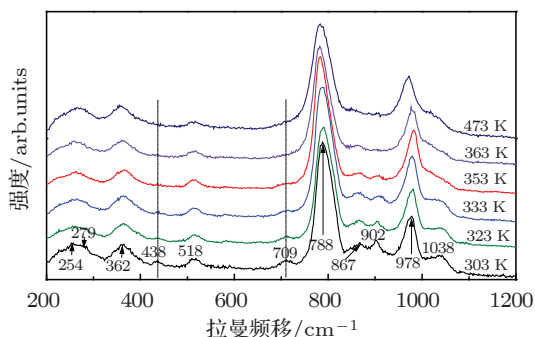


图 6  $\text{ZrV}_{1.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_7$  的变温拉曼光谱图

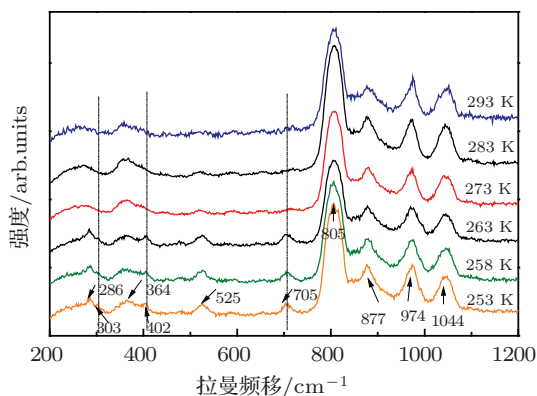


图 7  $\text{ZrV}_{1.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_7$  的变温拉曼光谱图

图 7 是  $\text{ZrV}_{1.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_7$  在  $253\text{—}393\text{ K}$  之间的变温 Raman 光谱. 对比不同温度下的 Raman 光谱, 在  $303\text{ cm}^{-1}$ ,  $402\text{ cm}^{-1}$  和  $705\text{ cm}^{-1}$  处 Raman 峰随温度的降低逐渐增强. 当温度降至  $273\text{ K}$  以下时, 对应于  $3 \times 3 \times 3$  的超结构立方相标志的  $402\text{ cm}^{-1}$  和  $705\text{ cm}^{-1}$  处的 Raman 峰开始出现. 同时我们注意到, 在  $273\text{ K}$  附近,  $286\text{ cm}^{-1}$  的锐峰消失, 同时在  $233\text{ cm}^{-1}$  附近发生明显凸起. 说明  $\text{ZrV}_{1.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_7$  相变温度降至  $273\text{ K}$ .

图 8 是  $\text{ZrVPO}_7$  在  $173\text{—}293\text{ K}$  之间的变温 Raman 光谱. 对比不同温度下的 Raman 光谱, 在  $300\text{ cm}^{-1}$ ,  $400\text{ cm}^{-1}$  和  $478\text{ cm}^{-1}$  处 Raman 峰随温度的降低逐渐增强. 我们注意到, 在  $213\text{ K}$  附近,  $300\text{ cm}^{-1}$  的锐峰消失. 说明  $\text{ZrVPO}_7$  相变温度降至  $213\text{ K}$ .

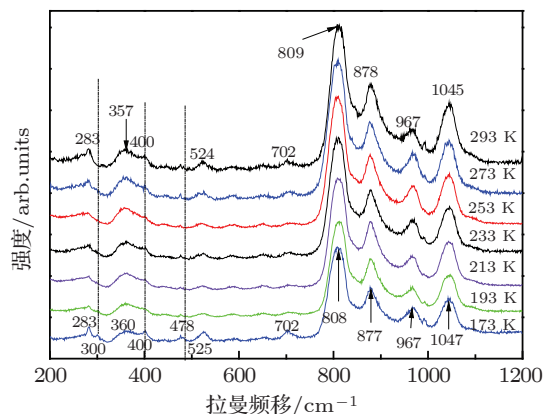


图 8  $\text{ZrVPO}_7$  的变温拉曼光谱图

图 9 是  $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$  固溶体宏观伸长率随温度变化曲线. 从图 9 可以看出,  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  从室温到  $426\text{ K}$  之间表现为正膨胀, 平均线热膨胀系数约为  $24.44 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ . 从膨胀曲线轮廓看出,  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  从室温下的  $3 \times 3 \times 3$  的超结构立方相经历一个中间过渡态 (对应  $350\text{—}390\text{ K}$  膨胀曲线的隆起部分) 转变为高温  $1 \times 1 \times 1$  的立方结构. 从  $3 \times 3 \times 3$  的超结构到中间过渡相体积膨胀, 晶格常数变大; 从中间过渡相再到  $1 \times 1 \times 1$  的立方结构体积继续膨胀, 晶格常数进一步变大. 这一过程对应与  $89\%$  的  $\text{V—O—V}$  链键角从  $160^\circ$  增大到  $180^\circ$ . 晶胞体积的变大, 将使桥氧原子的横向振动或桥链上的  $\text{Zr}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{V}$  的平动和天平动更加容易, 使  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  在  $429\text{ K}$  以上表现为负热膨胀性质.  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  在  $429\text{ K}$  以上平均线膨胀系数为  $-4.61 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ .  $\text{ZrV}_{1.8}\text{P}_{0.2}\text{O}_7$  在  $403\text{ K}$  以上平均线膨胀系数为  $-3.77 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ,  $\text{ZrV}_{1.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_7$

在 372 K 以上平均线膨胀系数为  $-4.33 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\text{ZrV}_{1.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_7$  在 390 K 以上平均线膨胀系数为  $-2.64 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\text{ZrV}_{1.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_7$  在 398 K 以上平均线膨胀系数为  $-2.04 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\text{ZrVPO}_7$  在 435 K 以上线膨胀系数平均为  $-2.15 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . 虽然 XRD 和 Raman 光谱均表明  $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$  固溶体 ( $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) 在室温或高于室温发生从  $3 \times 3 \times 3$  的超结构到  $1 \times 1 \times 1$  的立方结构的相变, 但他们在室温附近仍然表现为正膨胀, 对应的线膨胀系数分别为  $26.87 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (300—392 K),  $16.32 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (300—360 K),  $6.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (300—380 K),  $4.37 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (300—390 K) 和  $3.43 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (300—420 K).

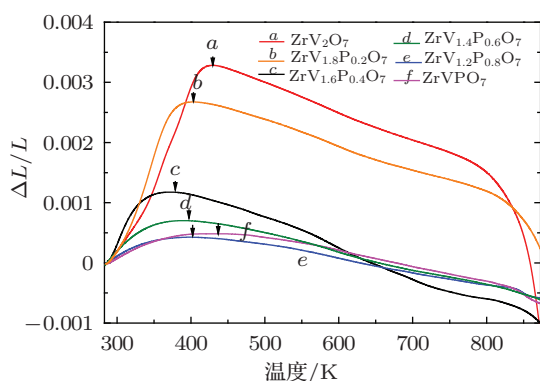


图9 相对长度随温度变化曲线

$\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$  固溶体 ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ), 正负膨胀转变温度分别为 429 K, 403 K, 372 K, 390 K, 398 K 和 435 K. 与变温拉曼测量结果不一致是由于  $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$  固溶体从  $3 \times 3 \times 3$  立方超结构转变为  $1 \times 1 \times 1$  立方结构存在两个过程: 1)  $3 \times 3 \times 3$  立方超结构解体成  $1 \times 1 \times 1$  结构, 但得到的  $1 \times 1 \times 1$  结构不全是立方结构; 2) 非立方的  $1 \times 1 \times 1$  结构中 V—O—V(或 V—O—P) 随着温度升高键角扩大为  $180^\circ$ . 变温拉曼测量的相变点是相变的第一过程, 膨胀仪测量的正负膨胀转换温度是第二个过程. 对于该结论的解释: 1) 拉曼光谱测量的是材料内部分子结构及其振动模式, 材料  $3 \times 3 \times 3$  立方超结构解体, 拉曼峰就会发生变化; 膨胀仪给出的是材料宏观效应, 只有 V—O—V(或 V—O—P) 键角扩大为  $180^\circ$ , 材料才展现负热膨胀性质. 2) P 的电负性大于 V 的电负性, P 部分替代 V 后,  $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$  固溶体易于形成  $1 \times 1 \times 1$  结构, 相变的第一过程更容易发生, 拉曼测试的结果是相变温度随着 P 替代量的增加而降低. 3) P 的离子半径小于 V 的离子半径

以及 P 的电负性大于 V 的电负性, 使  $1 \times 1 \times 1$  结构中 V—O—V(或 V—O—P) 键角扩大为  $180^\circ$  更加困难. 综上所述原因可以得出结论: 随着 P 替代 V 量的增加  $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$  材料从  $3 \times 3 \times 3$  立方超结构转变为  $1 \times 1 \times 1$  结构的相变温度降低, 而正、负膨胀转变温度先降低后增加.

图 10 是  $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$  固溶体热分析曲线. 由图中热流曲线可以看出, 在测量温度范围内没有吸放热现象. 这是由于  $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$  高温相  $1 \times 1 \times 1$  立方结构与  $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$  低温相  $3 \times 3 \times 3$  立方超结构同属于空间群  $Pa\bar{3}$ , 材料在相变过程中吸热和放热很少, 在一般热分析曲线测量过程中热流变化基本看不到. 用热分析来测量该系列材料比较困难.

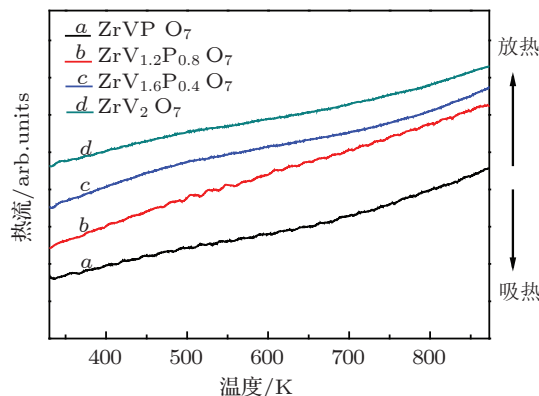


图10 是  $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$  固溶体热分析曲线

## 4 结论

利用固相烧结法合成技术制备出具有立方相结构的  $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) 固溶体. XRD 分析表明  $x = 0.8, 1.0$  时在常温下已经是  $1 \times 1 \times 1$  结构的高温相而不是  $3 \times 3 \times 3$  超结构的低温相. 变温 Raman 光谱分析表明相变温度由  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  的 383 K 降至  $\text{ZrV}_{1.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_7$  的 363 K,  $\text{ZrV}_{1.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_7$  的 273 K.  $\text{P}^{5+}$  对  $\text{V}^{5+}$  的替代由于  $\text{P}^{5+}$  离子半径小于  $\text{V}^{5+}$  减小了原子空间占有率, 导致 V—O—V (P—O—V 或 P—O—V) 键角增大, 有利于  $3 \times 3 \times 3$  的超结构向  $1 \times 1 \times 1$  的结构转变, 从而降低了  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  相变温度. 膨胀系数测试表明:  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  在 429 K 以上的平均线膨胀系数为  $-4.61 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\text{ZrV}_{1.8}\text{P}_{0.2}\text{O}_7$  在 403 K 以上平均线膨胀系数为  $-3.77 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\text{ZrV}_{1.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_7$  在 372 K 以上平均线膨胀系数为  $-4.33 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\text{ZrV}_{1.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_7$  在 390 K 以上平均线膨胀系数

为  $-2.64 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\text{ZrV}_{1.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_7$  在 398 K 以上平均线膨胀系数为  $-2.04 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\text{ZrVPO}_7$  在 436 K 以上线膨胀系数平均为  $-2.15 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .

随着  $\text{P}^{5+}$  替代量的增加材料的膨胀系数逐渐趋近于近零膨胀, 正负膨胀转变阶段膨胀系数差别显著减小.

- [1] Mary T A, Evans J S O, Vogt T, Sleight A W 1996 *Science* **272** 90
- [2] Evans J S O, Mary T A, Argyriou D N, Short S, Sleight A W 1997 *Science* **275** 61
- [3] Tyagi A K, Achary S N, Mathews M D 2002 *J. Alloys Compd.* **339** 207
- [4] Liang E J 2010 *Recent Patents on Mat. Sci.* **3** 106
- [5] Wang J P, Chen Q D, Liang E J 2009 *The Journal of Light Scattering* **21** 163 (in Chinese) [王俊平, 陈庆东, 梁二军 2009 光散射学报 **21** 163]
- [6] Liang E J, Huo H L, Wang J P and Chao M J 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 6577
- [7] Li Z Y, Song W B, Liang E J 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 17806
- [8] Li Q J, Yuan B H, Song W B, Liang E J, Yuan B 2012 *Chin. Phys. B* DOI: 10.1088/1674-1056/21/4/
- [9] Liu F S, Chen X P, Xie H X, Ao W Q, Li J Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3350
- [10] Korthuis V, Khosrovani N, Sleight A W 1995 *Series Chem. Mater* **7** 412
- [11] Khosrovani N, Sleight A W 1997 *J. Solid State Chem* **132** 355
- [12] Khosrovani N, Korthuis V, Sleight A W 1996 *Inorg. Chem.* **35** 485
- [13] Withers R L, Evans J S O, Hanson J, Sleight A W 1998 *J. Solid State Chem* **137** 161
- [14] Withers R L, Tabira Y, Evans J S O, King I J, Sleight A W 2001 *J. Solid State Chem.* **157** 186
- [15] Hisashige T, Yamaguchi T, Tsuji T, Yamamura Y 2006 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **114** 607
- [16] Yamamura Y, Horikoshi A, Yasuzuka S, Saitoh H, Saito K 2011 *Dalton Trans.* **40** 2242
- [17] Hemamala U L C, El-Ghoussein F, Muthu D V S 2007 *Solid State Commun.* **141** 680
- [18] Petruska E A, Muthua D V S, Carlson S 2010 *Solid State Commun.* **150** 235
- [19] Sakuntala T, Aroraak, Rao Rekha 2009 *Journal of the Chinese Ceramic Society* **37** 696
- [20] Zhang G Y, Lan G X, Wang Y F 2000 *Lattice Vibration Spectroscopy* (Vol. 2) (Higher Education Press) p108 (in Chinese) [张光寅, 蓝国祥, 王玉芳 2000 晶格振动光谱学 (高等教育出版社第 108 页)]

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

Yuan Huan-Li<sup>1)</sup> Yuan Bao-He<sup>1)2)</sup> Li Fang<sup>1)</sup> Liang Er-Jun<sup>1)†</sup>

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

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

(Received 3 February 2012; revised manuscript received 17 June 2012)

## Abstract

$\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$  ( $x = 0, 0.4, 0.8, 1.0$ ) solid solutions are prepared using a solid state reaction method. Powder X-ray diffraction (XRD) analysis reveals that the as-prepared solid solutions are of single-phase cubic type in crystal structure. Temperature dependent Raman spectroscopic studies demonstrate that the phase transition temperature of  $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$  decreases with the increase of the content of P.  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$ ,  $\text{ZrV}_{1.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_7$ ,  $\text{ZrV}_{1.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_7$  and  $\text{ZrVPO}_7$  transform from a  $3 \times 3 \times 3$  superstructure to a  $1 \times 1 \times 1$  normal structure at about 373 K, 363 K, 273 K and 213 K, respectively. The results of thermal expansion testing indicate that the temperature of positive thermal expansion changes to negative thermal expansion with the increase of P content. The temperatures of positive-to-negative thermal expansion of  $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$  are 429 K, 403 K, 372 K, 390 K, 398 K and 435 K for  $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  and 1, respectively. Two phase change transformations are demonstrated in  $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$  materials in our work, which is beneficial for preparing the negative thermal expansion materials at room temperature using  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$ .

**Keywords:** negative thermal expansion, phase transitions, Raman spectroscopy

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

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10974183), the Ph. D. Program Foundation of Ministry of China (Grant No. 20114101110003), and the Program for Innovative Research Team of Zhengzhou (Grant No. 2011-03).

† E-mail: ejliang@zzu.edu.cn