

Cr₂(WO₄)₃ 和 Cr₂(MoO₄)₃ 的负热膨胀特性研究

杨延民² 李良超^{*,1} 冯 美¹

(¹ 浙江师范大学物理化学研究所, 化学系, 金华 321004)

(² 西华师范大学化学系, 南充 637002)

摘要: 用液相反应-前驱物烧结法制备了 Cr₂(WO₄)₃ 和 Cr₂(MoO₄)₃ 粉体。298~1 073 K 的原位粉末 X 射线衍射数据表明 Cr₂(WO₄)₃ 和 Cr₂(MoO₄)₃ 的晶胞体积随温度的升高而增大, 本征线热膨胀系数分别为 $(1.274 \pm 0.003) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $(1.612 \pm 0.003) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。用热膨胀仪研究了 Cr₂(WO₄)₃ 和 Cr₂(MoO₄)₃ 在静态空气中 298~1 073 K 范围内热膨胀行为, 即开始表现为正热膨胀, 随后在相转变点达到最大值, 最后表现为负热膨胀, 其负热膨胀系数分别为 $(-7.033 \pm 0.014) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $(-9.282 \pm 0.019) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。

关键词: 钨酸铬; 钼酸铬; 负热膨胀; 晶胞参数

中图分类号: O614.61

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)03-0382-05

Negative Thermal Expansion Property of Cr₂(WO₄)₃ and Cr₂(MoO₄)₃

YANG Yan-Min² LI Liang-Chao^{*,1} FENG Mei¹

(¹ Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004)

(² Department of Chemistry, China West Normal University, Nanchong, Sichuan 637002)

Abstract: Cr₂(WO₄)₃ and Cr₂(MoO₄)₃ powders were prepared by liquid phase reaction-precursor sintering method. *in situ*-powder X-ray diffraction data from 298 to 1 073 K shows an essentially linear increase in cell volume as a function of experimental temperature. The intrinsic linear coefficient of thermal expansion from these data is $(1.274 \pm 0.003) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ and $(1.612 \pm 0.003) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, respectively. Thermal expansion behavior of Cr₂(WO₄)₃ and Cr₂(MoO₄)₃ was studied in static air in the temperature range of 298 to 1 073 K by a thermo-dilatometer. Two samples showed a positive thermal expansion in the beginning, followed by a phase transition and then a negative thermal expansion (NTE). The negative thermal expansion coefficients (NTEC) of Cr₂(WO₄)₃ and Cr₂(MoO₄)₃ were $(-7.033 \pm 0.014) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ and $(-9.282 \pm 0.019) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, respectively.

Key words: Cr₂(WO₄)₃; Cr₂(MoO₄)₃; negative thermal expansion; cell parameter

众所周知, 大多数材料在外界温度变化时都具有热胀冷缩行为, 但也有极少数材料具有异常的热膨胀性质, 它们的体积随着外界温度的升高反而有所缩小, 即负热膨胀行为。如钙钛矿铁电体 PbTiO₃, 半导体材料 Si、Ga、GaAs, 冰, β -方石英, 堇青石, β -锂霞石和沸石^[1,2]等。在一定温度范围内, 平均热膨胀系数为负值的材料, 称之为负热膨胀材料。负热膨胀材料研究是近年来材料科学中新兴的研究方向。

负热膨胀材料的应用领域非常广泛, 不仅可以与常规材料复合成低热膨胀或热膨胀系数接近零的高温陶瓷器件, 在航天材料、发动机部件以及集成电路板、光学器件等方面获得应用, 而且在声、光、电、磁等方面也有潜在的应用价值^[3-5], 因此对负热膨胀性能材料的研究倍受国内外学者的关注^[3-10]。

目前对负热膨胀性能材料的研究, 主要围绕其晶体结构、负热膨胀机理、相转变以及热物理性能等方面

收稿日期: 2006-08-01。收修改稿日期: 2006-12-25。

浙江省自然科学基金(No.Y405038)资助。

*通讯联系人。E-mail: sky52@zjnu.cn

第一作者: 杨延民, 女, 53 岁, 副教授; 研究方向: 无机材料化学。

展开,迄今为止发现的负热膨胀材料主要可分为三大系列,即 AM_2O_8 、 AM_2O_7 ^[6,7]和 $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ ^[8-10],其典型物质分别是 ZrW_2O_8 (HfW_2O_8)、 ZrV_2O_7 和 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 。3个系列中最重要的是各向异性的 $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ 系列,该系列化合物最大的特点就是其成分灵活多变,当 M^{6+} 为 Mo^{6+} 或 W^{6+} 时, A 位置可由尺寸从 Al^{3+} (0.067 5 nm) 到 Gd^{3+} (0.107 5 nm) 的任何三价阳离子代替^[8]。因此可以通过不同的元素替代与掺杂调控材料的热膨胀系数,从而实现对热膨胀系数的人为控制。Sleight 研究组^[7]和 Nassau 等^[11]详细地研究了以 $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ 为化学通式的钨酸盐和钼酸盐系列的负热膨胀材料 (A 是镧系和过渡金属阳离子, $\text{M}=\text{W}^{6+}$ 和 Mo^{6+}), 报道的结构有四方、正交、单斜以及几个不确定的相。Tyagi 等^[12]以相应的氧化物为原料用固相反应法合成了单斜结构的 $\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ 化合物 ($\text{A}=\text{Fe}^{3+}$ 、 Cr^{3+} 和 Al^{3+})。沈容、王天民^[13]用共沉淀法合成了 $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 及它们的二元固溶体,研究了样品的晶胞参数及晶胞体积随温度的变化规律,探讨了其宏观热膨胀系数与组成的变化规律。

本文用液相反应法制备了标题化合物的前驱物,在不同的温度下烧结前驱物得到 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 和 $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 。采用高温 X 射线衍射测定 $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的晶胞参数与温度的关系曲线;用 DIL 402 PC (NETZSCH) 热膨胀仪测定了样品的线膨胀曲线;以环己烷作分散液,用排液法测定 $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 粉体的实际密度。

1 实验部分

1.1 试剂

硝酸铬 ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、钨酸钠 ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、钼酸铵 ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、环己烷等都是分析纯等级的试剂。

1.2 样品的制备

准确称取硝酸铬 8.003 g (0.02 mol), 钨酸钠 6.597 2 g (0.03 mol), 分别溶于适量的去离子水中, 强力搅拌下将硝酸铬溶液加入到钨酸钠溶液中, 过滤出不溶物, 烘干得前驱物粉末。将粉末在玛瑙研钵中研磨 20 min, 转入石英坩埚内, 置于箱式炉中, 500 °C 预烧 2 h, 随炉冷至室温得棕色的 $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 粉体。用 50 MPa 压力压制成 $5 \times 5 \times 15 \text{ mm}^3$ 的素胚, 放入磁舟中慢速升温至 600 °C (升温速率 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), 恒温烧结 5 h, 最终得到尺寸约 $4 \times 4 \times 12 \text{ mm}^3$ 的四方体陶瓷棒。同法可制得 700 °C 和 800 °C 烧结的 $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 样品。

准确称取硝酸铬 5.296 5 g (0.02 mol), 钼酸铵 7.029 6 g (0.004 3 mol), 用上述相同的方法可制备出 600 °C、700 °C 和 800 °C 烧结的 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 样品。

1.3 样品的表征

样品的常温及高温 X-射线衍射采用 Philips-PW 3040/60, 石墨单色器滤波, 辐射源为 $\text{Cu K}\alpha_1$ 。晶胞参数和理论密度的计算在 PC 机上采用 PowderX^[14] 软件进行。用 Dilatometer (DIL) 402 PC (NETZSCH) 热膨胀仪测定了样品在静态空气中 298~1 073 K 范围内的线膨胀曲线, 每个样品测量 3 次; 以环己烷作分散液, 用排液法测定 $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 粉体的实际密度, 每个样品测量 3 次。所有的测试数据都采用统计处理方法获得测定的平均值和偏差。

2 结果与讨论

2.1 常温 XRD

图 1 为 $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 粉体的常温 X-

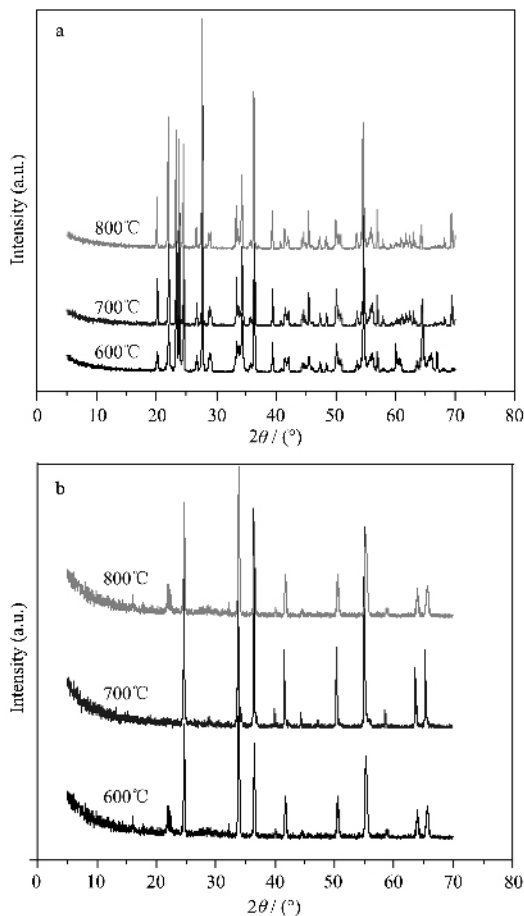


图 1 不同烧结温度下 (a) $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 (b) $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD patterns of $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ (a) and $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ (b) at different sintering temperatures

射线衍射结果。从图 1 获悉,不同温度下样品图都基本相似,与 PDF 卡片对照发现衍射图中基本上没有原料的杂相峰,其原因可能是样品是用液相法制备的,该方法保证了原料的均匀混合,且与传统的固相反应法相比,具有合成时间短,合成温度低等优点,有效抑制了钨(钼)氧化物在高温下的挥发,得到了高纯度的单一相。随着温度的升高,衍射峰细化,样品的晶化更趋于完全。通过对衍射数据指标化,确定出

$\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 为正交结构,而 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 为四方体心结构,前者有向单斜、后者有向正交过渡的趋势。2 个样品的晶胞参数如表 1 所示。由表 1 可知,在烧结温度范围内, $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的晶胞边长 $a(b)$ 随着温度的升高而减小, c 持续增大;2 个样品的晶胞体积都随着烧结温度的升高而减小。在 600~800 °C 的温度范围内, $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 表现出了各向异性的负热膨胀特性。

表 1 $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 粉体的晶胞参数

Table 1 Cell parameters of $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ and $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ powder

Sintering temperature / °C	$\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$				$\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$		
	a / nm	b / nm	c / nm	V / nm ³	$a=b$ / nm	c / nm	V / nm ³
600	0.918 8	0.891 0	1.241 2	1.063 5	0.911 9	0.986 0	0.820 2
700	0.916 8	0.890 9	1.241 9	1.063 4	0.911 8	0.986 3	0.820 1
800	0.914 7	0.890 8	1.242 5	1.063 3	0.911 7	0.986 5	0.820 0

2.2 原位 XRD

采用原位 X-射线衍射测定 $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的晶胞参数与温度的关系曲线如图 2、图 3 和图 4 所示。由图可见,在测试的温度范围内, $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 的 a 、 b 轴均随着温度的升高呈收缩趋势,但 a 轴在 523~561 K 范围内表现为膨胀, c 轴则随温度的升高而伸长; $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的 $a(b)$ 轴也随温度的升高呈收缩趋势,但在 623~658 K 范围内膨胀较明显, c 轴则随温度的升高而伸长。由图 4 获悉 2 个样品总的效应是体积膨胀,但 $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 分别在大于 561 K 和 658 K 以后表现为体积的负膨胀。由 $\alpha_V = \Delta V / (V \Delta T)$ 计算出 $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的体膨胀系数分别为 $(3.821 \pm 0.008) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $(4.836 \pm 0.009) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (298~1 073 K)。假设 $\alpha_i = \alpha_V / 3$,则 $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的平均线膨胀系数 α_l 分别为 (1.274 ± 0.003)

$\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (298~1073 K) 和 $(1.612 \pm 0.003) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (298~1073 K),如表 2 所示。 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的线膨胀系数与报道值^[15] $\alpha_l = +1.51 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (298~1073 K) 相吻合。

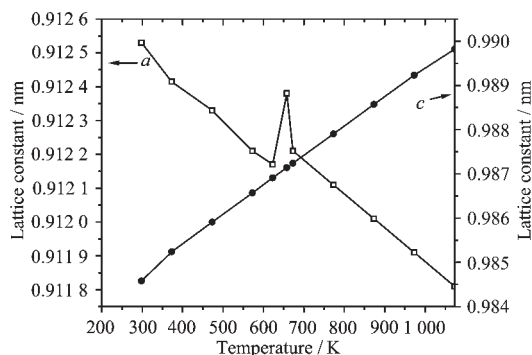


图 3 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的晶格常数与温度的关系

Fig.3 Lattice parameters of $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ as a function of temperature

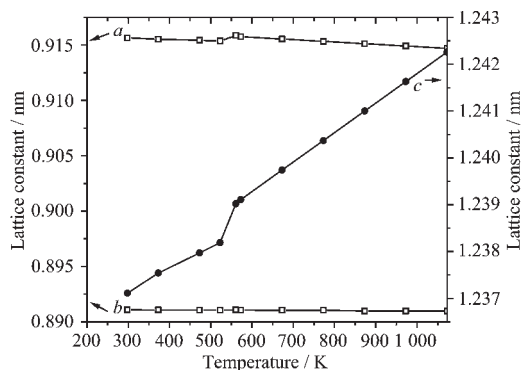


图 2 $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 的晶格常数与温度的关系

Fig.2 Lattice parameters of $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ as a function of temperature

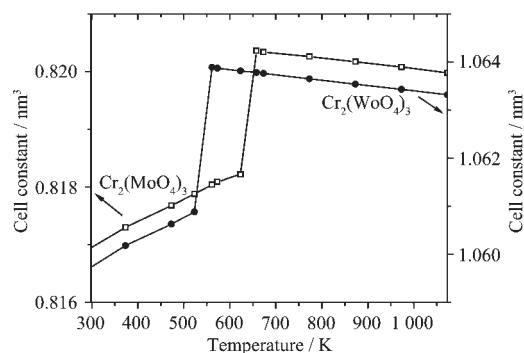


图 4 $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的晶胞体积与温度的关系

Fig.4 Cell volume of $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ and $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ as a function of temperature

表 2 $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的本征线膨胀系数
Table 2 Intrinsic linear coefficients of thermal expansion for $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ and $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$

Composition	$\alpha_a / (\times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$	$\alpha_b / (\times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$	$\alpha_c / (\times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$	$\alpha_l / (\times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$	$\alpha_v / (\times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$
$\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$	-1.380 ± 0.003	5.374 ± 0.011	-0.173 ± 0.001	1.274 ± 0.003	3.821 ± 0.008
$\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$	-1.018 ± 0.002		6.872 ± 0.013	1.612 ± 0.003	4.836 ± 0.009

2.3 样品的密度

$\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 粉体的实测密度和由 XRD 指标化所得的理论密度如表 3 所示。从表中发现 $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的理论密度和实测密度均随着烧结温度的升高而增大,说明 $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$

的体积随着烧结温度的升高而缩小(由 XRD 指标化结果证实),故在 600~800 °C 的温度范围内表现出了负热膨胀性。样品的实测密度比理论密度小的原因可能是样品存在某些缺陷所致,如晶格缺陷、空洞和致密度不均匀等。

表 3 不同烧结温度下样品的理论密度(d_t)和实测密度(d_m)
Table 3 Theoretical and measured density for samples at different sintering temperatures

Sintering temperature / °C	$\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$		$\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$	
	$d_t / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$d_m / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$d_t / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$d_m / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
600	5.748 6	$5.413\ 4 \pm 0.023\ 7$	4.127 2	$3.786\ 8 \pm 0.032\ 4$
700	5.753 8	$5.414\ 0 \pm 0.026\ 4$	4.132 1	$3.787\ 2 \pm 0.033\ 5$
800	5.759 0	$5.414\ 5 \pm 0.028\ 1$	4.137 4	$3.787\ 7 \pm 0.035\ 2$

2.4 本征热膨胀系数

用 DIL 402 PC 热膨胀仪测定 $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的热膨胀数据(线性热膨胀(%))随温度变化报道在图 5 中。从图中获悉,2 个样品的线热膨胀(%)随温度变化的趋势相同。在 $t_1 \sim t_2$ 范围内,样品表现为膨胀;从 t_2 开始,样品的线热膨胀(%)急剧增加,至 t_3 达到最大值;温度超过 t_3 后,样品的表现为收缩(负热膨胀)。 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的实验结果与 Tyagi^[12]等人报道的比较吻合。突变点 t_3 被 Sleight 等^[15]认为是样品从铁弹体转变为顺弹体的可逆相转变点,并用 DSC 所证实。 $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 的测定结果与 Woodcock^[16]等报道的 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 的热膨胀行为有相似的变化趋势。根据 $\alpha_T = \Delta L / L \Delta T$ 计算出各温度段的线热膨胀系数列于表 4。 $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 在突变点 t_3 后表现出非常明显的负热膨胀,其线膨胀系数分别为 $(-7.033 \pm 0.014) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $(-9.282 \pm 0.019) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,但在 298~1073 K 范围内,样

品总体上表现为正热膨胀,其值分别为 $(4.133 \pm 0.008) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $(4.392 \pm 0.009) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。

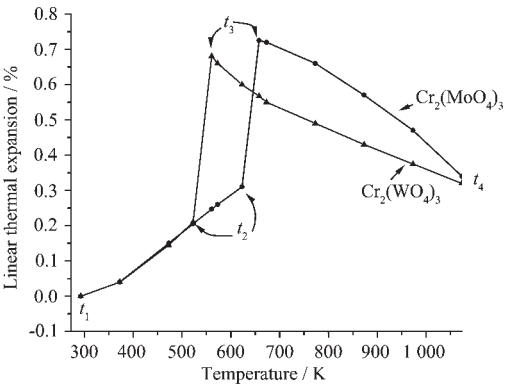


图 5 $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的线膨胀系数(%)与温度的关系

Fig.5 Linear thermal expansion (%) vs temperature for $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ and $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$

表 4 $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 各温度段的热膨胀数据
Table 4 Thermal expansion data for $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ and $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$

Samples	t_3 / K	$\alpha / (\times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$	$\alpha / (\times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$	$\alpha / (\times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$
		$(t_1 \sim t_2)$	$(t_3 \sim t_4)$	$(t_1 \sim t_4)$
$\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$	561	9.332 ± 0.019	-7.033 ± 0.014	4.133 ± 0.008
$\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$	657	9.543 ± 0.019	-9.282 ± 0.019	4.392 ± 0.009

2.5 热膨胀机理

热膨胀仪的测定结果表明,相转变点(t_3)-之后,

随着温度的升高样品表现出了负热膨胀特性,而在 t_3 之前恰好相反。这主要是因为 $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$

是由八面体 $[\text{CrO}_6]$ 和四面体 $[\text{MO}_4]$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$)共用角顶氧原子连接形成的骨架结构材料, 占据八面体和四面体角顶的氧原子, 形成两配位的 Cr-O-M 键^[9]。八面体内 Cr-O 键和四面体内 M-O 键的强度较大, 其刚性程度较高, 不易变形, 而多面体之间的键合相对较弱, Cr-O-M 的弯曲势能比单个多面体低很多, 两种多面体之间容易发生耦合转动。当温度升高时, Cr-O-M 键的桥氧原子发生横向热振动时, 多面体内化学键的键长和键角不会发生畸变, 而刚性的八面体和四面体相互之间通过 Cr-O-M 耦合旋转, M1-O-M2 的键角变小(例如, 在 $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$ 中, 键角 Y-O2-W1 和 Y-O3-W2 的键角变化^[16]), 使得八面体中心和四面体中心的金属原子之间的距离缩短(如图6所示), 其结果使得材料的总体积减小, 产生了所谓的热缩冷胀负热膨胀现象。

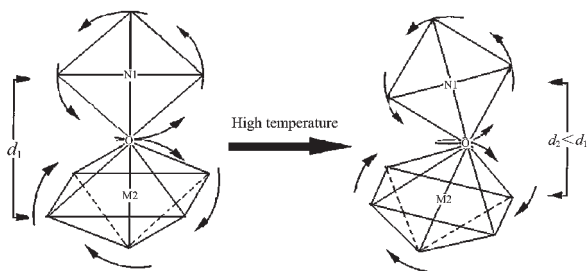


图6 刚性多面体耦合旋转导致负热膨胀示意图

Fig.6 Schematics of coupled rotations of rigid polyhedra unit leading to NTE

3 结 论

(1) 用液相反应-前驱物烧结法制备了 $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 粉体。原位粉末 X 射线衍射数据表明 $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的晶胞体积随温度的升高而增大, 本征线热膨胀系数分别为 $(1.274 \pm 0.003) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $(1.612 \pm 0.003) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (298~1073 K)。

(2) 用热膨胀仪研究了 $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 在静态空气中的热膨胀行为, 即开始表现为正热膨

胀, 随后在相转变点达到最大值, 最后表现为负热膨胀, 其负热膨胀系数分别为 $(-7.033 \pm 0.014) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $(-9.282 \pm 0.019) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (658~1073 K)。

(3) 本文首次观察到 $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ 的负热膨胀现象。

参考文献:

- [1] Sleight A W. *Endeavour*, **1995**, **19**:64~70
- [2] Evans J S O. *J. Chem. Soc.: Dalton Trans.*, **1999**, **19**:3317~3323
- [3] SHEN Rong(沈 容), WANG Cong(王 聪), WANG Tian-Min(王天民). *Cailiao Daobao(Materials Review)*, **2001**, **15**(8):35~38
- [4] WANG Cong(王 聪), WANG Tian-Min(王天民), SHEN Rong(沈 容) et al. *Wuli(Physics)*, **2001**, **12**(2):773~777
- [5] SHEN Rong(沈 容), WANG Cong(王 聪), WANG Tian-Min(王天民). *Wuji Cailiao Xuebao(Journal of Inorganic Materials)*, **2002**, **17**:1089~1094
- [6] Sleight A W. *Negative Thermal Expansion Material*, USA, No.5433778, **1995**
- [7] Evans J S O, Mary T A, Sleight A W. *J. Solid State Chem.*, **1997**, **133**:580~584
- [8] Mary T A, Sleight A W. *J. Mater. Res.*, **1999**, **14**:912~917
- [9] Evans J S O, Mary T A, Sleight A W. *J. Solid State Chem.*, **1998**, **137**:148~160
- [10] Forster P M, Sleight A W. *Intern. J. Inorg. Mater.*, **1999**, **1**:123~128
- [11] Nassau K, Levindtein H J, Loiacono G M. *J. Phys. Chem. Solids*, **1965**, **26**:1805~1809
- [12] Tyagi A K, Achary S N, Mathews M D. *Journal of Alloys and Compounds*, **2002**, **339**:207~210
- [13] SHEN Rong(沈 容), WANG Tian-Min(王天民). *Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng(Rare Metal Materials and Engineering)*, **2004**, **33**:91~95
- [14] Dong C. *J. Appl. Cryst.*, **1999**, **32**:838~843
- [15] Sleight A W, Bixner L H. *J. Solid State Chem.*, **1973**, **7**:172~178
- [16] Woodcock D A, Lightfoot P, Ritter C. *J. Solid State Chem.*, **2000**, **149**:92~98