

Sc₂W₃O₁₂ 薄膜制备及其负热膨胀性能

张志萍^{1,2}, 刘红飞², 潘坤旻², 陈小兵², 曾祥华²

(1. 扬州大学 广陵学院, 扬州 225009; 2. 扬州大学 物理科学与技术学院, 扬州 225002)

摘要: 采用脉冲激光沉积法制备了斜方相 Sc₂W₃O₁₂ 薄膜。利用 X 射线衍射仪(XRD)和场发射扫描电镜(FESEM)对 Sc₂W₃O₁₂ 靶材和 Sc₂W₃O₁₂ 薄膜组分、表面形貌和靶材断面形貌进行表征, 研究衬底温度与氧分压对薄膜制备的影响。采用变温 XRD 和热机械分析仪(TMA)分析了 Sc₂W₃O₁₂ 陶瓷靶材和薄膜的负热膨胀特性。实验结果表明: 经 1000℃ 烧结 6 h 得到结构致密的斜方相 Sc₂W₃O₁₂ 陶瓷靶材, 其在室温到 600℃ 的温度范围内平均热膨胀系数为 $-5.28 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。在室温到 500℃ 衬底温度范围内脉冲激光沉积制备的 Sc₂W₃O₁₂ 薄膜均为非晶态, 随着衬底温度的升高, 薄膜表面光滑程度提高; 随着沉积氧压强增大, 表面平整性变差。非晶膜经 1000℃ 退火处理 7 min 后得到斜方相 Sc₂W₃O₁₂ 多晶薄膜, 在室温到 600℃ 温度区间内, Sc₂W₃O₁₂ 薄膜的平均热膨胀系数为 $-7.17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。

关键词: 负热膨胀; 薄膜; 脉冲激光沉积; 钨酸铈

中图分类号: O484; TB43 文献标识码: A

Synthesis of Negative Thermal Expansion Sc₂W₃O₁₂ Thin Film

ZHANG Zhi-Ping^{1,2}, LIU Hong-Fei², PAN Kun-Min², CHEN Xiao-Bing², ZENG Xiang-Hua²

(1. Guangling College, Yangzhou University, Yangzhou 225009, China; 2. College of Physics Science and Technology, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China)

Abstract: Orthorhombic Sc₂W₃O₁₂ thin films were deposited by pulsed laser deposition method. The microstructure, composition and morphology of the Sc₂W₃O₁₂ ceramic target and thin films were investigated using the X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscope (FESEM). The effects of the substrate temperature and oxygen pressure on the Sc₂W₃O₁₂ thin films were studied. The negative thermal expansion (NTE) properties of the Sc₂W₃O₁₂ ceramic target and thin film were characterized using high temperature XRD and thermal mechanical analysis (TMA). Results indicate that the compact orthorhombic Sc₂W₃O₁₂ ceramic target with excellent NTE can be prepared by sintering at 1000℃ for 6 h. The average thermal expansion coefficient of the orthorhombic Sc₂W₃O₁₂ ceramic target is $-5.28 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ from room temperature to 600℃. All the as-deposited Sc₂W₃O₁₂ thin films are amorphous. The surface of the as-deposited Sc₂W₃O₁₂ thin film becomes smoother, but it becomes uneven when the substrate temperature increases. The Sc₂W₃O₁₂ thin film with excellent NTE is crystallized after annealing at 1000℃ for 7 min. The thermal expansion coefficient of the orthorhombic Sc₂W₃O₁₂ thin film is calculated to be $-7.17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ in the temperature range from room temperature to 600℃.

Key words: negative thermal expansion; thin film; pulsed laser deposition; Sc₂W₃O₁₂

收稿日期: 2015-05-08; 收到修改稿日期: 2015-06-17

基金项目: 国家自然科学基金(51102207); 江苏省高校自然科学基金(14KJB430025); 扬州大学科技创新基金(2010CXJ081); National Natural Science Foundation of China (51102207); University Natural Science Research Foundation of Jiangsu Province (14KJB430025); Yangzhou University Science and Technique Innovation Foundation (2010CXJ081)

作者简介: 张志萍(1982-), 女, 博士研究生, 讲师. E-mail: zp-hf@163.com

通讯作者: 刘红飞, 副教授. E-mail: liuhf@yzu.edu.cn

负热膨胀材料是随着温度的变化体积发生“热收缩冷胀”的材料^[1]。近些年来, $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ ($\text{A}=\text{Sc}$ 、 Yb 、 In 、 Y 等; $\text{M}=\text{W}$ 、 Mo) 系列负热膨胀材料以其优异的性能得到快速发展。研究表明: 该系列材料热膨胀性能主要取决于 A 位阳离子, 不同 A 位阳离子会使得 $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ 系列材料呈现出不同的负热膨胀特性。当 A 为 Y^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 和 Lu^{3+} 元素时, 该系列材料在空气中易吸湿潮解, 水分子进入晶体结构后, 会使得这系列材料的热膨胀系数表现为正, 随着温度升高, 失去吸附水后, 才表现出优异的负热膨胀特性; 当温度降低到室温后又吸湿, 失去负热膨胀特性^[2-6]。这种易吸湿缺陷引起的热膨胀特性改变难以克服, 阻碍其走向实际应用。然而当 A 为 Sc^{3+} 、 In^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 和 Al^{3+} 元素时, 该系列负热膨胀材料则不会吸湿潮解^[7]。但这五种元素的钨酸盐和钼酸盐均包含单斜相和斜方相两种晶体结构, 其中单斜相呈现正热膨胀, 斜方相呈现负热膨胀。随着温度的变化, 该系列材料均会发生单斜相向斜方相的转变。其中 $\text{Sc}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{W}$ 、 Mo) 相变温度均在室温以下, 负热膨胀性能最为优异, $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 的相变温度为 -263°C , 负热膨胀性能稳定, 响应温度范围宽 ($-263\sim 1027^\circ\text{C}$), 且制备工艺简单; 其余 Al^{3+} 、 In^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 元素的钨酸盐和钼酸盐的相变温度均在室温以上, 相变引起的热膨胀系数突变对其应用会存在一定影响^[8-16]。

$\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 负热膨胀材料的研究主要集中在该系列材料的粉体、陶瓷和相关复合材料, 关于 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 负热膨胀薄膜材料的研究却鲜有报道。而 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 负热膨胀薄膜在航空航天、微机械、微电子和光学领域有着广泛的应用前景。它既可以单独作为负热膨胀功能薄膜使用, 也可以与其它功能薄膜和涂层复合以控制其热膨胀系数, 解决器件由于环境温度变化造成的基体材料和功能薄膜或涂层的热失配应力、剥落或开裂, 从而导致器件的性能不稳定甚至失效等问题。本工作采用脉冲激光沉积法制备 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜, 考察衬底温度与氧分压对 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜成分和性质的影响, 并研究了 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷靶材和薄膜的负热膨胀性能。

1 实验方法

1.1 靶材制备

以分析纯 Sc_2O_3 和 WO_3 为原料, 按一定的化学计量比称量。加入适量无水乙醇, 在行星球磨机中球磨 24 h, 烘干; 然后在 600°C 烧结 6 h, 玛瑙研钵

研磨后向混合粉体中加入 3wt%PVA 粘结剂, 在 20 MPa 下冷等静压成形 $\phi 30\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 的试样再在 1000°C 下烧结 6 h 后随炉冷却, 得到 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷靶材。

1.2 薄膜制备

利用上述制备的 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷靶材, 采用 248 nm KrF 准分子激光器在 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 石英基片上沉积 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜。沉积薄膜前, 分别用强酸、强碱、去离子水和无水乙醇对基片依次清洗。脉冲激光沉积仓预抽至 $1.0\times 10^{-3}\text{ Pa}$, 聚焦的激光能量密度约为 345 mJ/cm^2 , 脉冲宽度为 20 ns, 脉冲频率为 5 Hz, 基片与靶材之间的距离为 3.5 cm。沉积薄膜过程中真空室内通入高纯氧气的压强分别为 5、10、20 Pa, 基片温度分别在不加热、 300°C 和 500°C 三种条件下沉积 50 min。沉积后的 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜在 1000°C 退火处理 7 min。

1.3 样品表征

采用日本理学 Rigaku D/max2500 X 射线衍射仪对制备的 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 靶材和薄膜进行物相分析, 辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154\text{ nm}$), 以 $7^\circ/\text{min}$ 速度扫描, 并在这台设备上测试 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的高温 XRD 数据, 升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 在每个测试温度点保温 10 min 后, 进行 XRD 数据收集。采用德国 TMA/SS 6300 热机械分析仪测量 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷靶材的热膨胀系数, 测试温度范围为室温到 600°C , 加热速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试在空气气氛中进行。采用日本 Hitachi 公司的 S-4800 II 场发射扫描电子显微镜观察陶瓷断面和薄膜的表面形貌。

2 结果与分析

2.1 靶材的成分和断面形貌分析

图 1 是采用固相法 1000°C 烧结 6 h 制备的 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷靶材的 XRD 图谱, 图中标出的各个衍射峰的晶面指数与 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 的标准图谱(JCPDS 19-1127) 峰位吻合, 说明制备的靶材为斜方相 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷(室温下 a 、 b 、 c 三个轴的晶格参数为 0.9587、0.9679 和 1.3329 nm), 靶材具有较高的纯度, 不含任何杂质峰。图 2 是 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷靶材的断面 SEM 照片, 可以看出 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷靶材结构致密, 这为后续制备性能优异的高品质 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜奠定了基础。

2.2 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 靶材的负热膨胀特性分析

采用热机械分析仪对 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷的负热膨胀特性进行了表征分析, 在室温到 600°C 测试温度

区间内 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷的热膨胀曲线如图3所示。可以看出在测试温度区间内 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷靶材热膨胀曲线近似为一条平滑的斜线,表明 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷靶材的负热膨胀特性很稳定,在室温到 600°C 测试温度区间内 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷靶材的平均线性负热膨胀系数为 $-5.28 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,与文献报道的固相法制备的 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 粉体的负热膨胀膨胀系数 $-5.82 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 吻合^[12]。

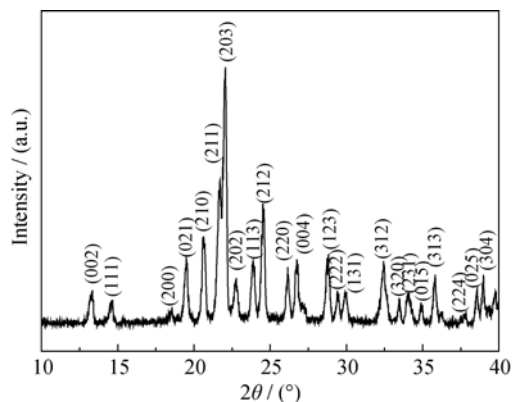


图1 在 1000°C 烧结 6 h 制备得到 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 靶材的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ceramic target sintered at 1000°C for 6 h

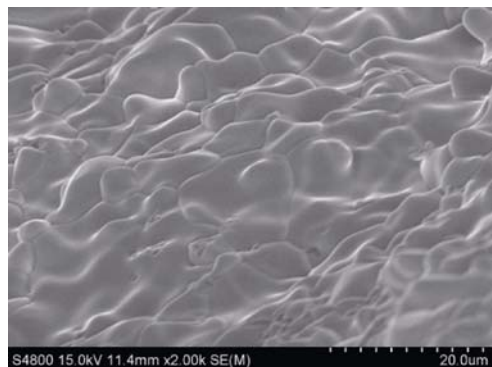


图2 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷靶材的断面 SEM 照片
Fig. 2 Cross-section SEM image of $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ceramic target

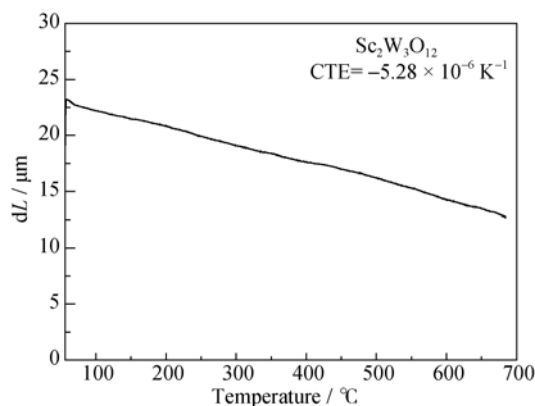


图3 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷靶材的热膨胀曲线
Fig. 3 Thermal expansion curve of the ceramic $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ target

2.3 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的 XRD 分析

为了分析衬底温度对 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的影响,在氧分压为 5 Pa,衬底未加热和衬底温度为 300°C 、 500°C 条件下分别沉积 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜。图4(c)是在衬底温度为 500°C 时沉积制备的 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的 XRD 图谱,实验发现在不同衬底温度下沉积的 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的 XRD 图谱大体相同,都是宽化衍射峰,说明沉积态薄膜处于非晶态。图4(b)是沉积态 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜经 1000°C 退火处理 7 min 后的 XRD 图谱,可以发现退火处理后的 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜已完全结晶。图4(a)是纯 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷靶材的 XRD 图谱,通过与之对比发现,制备的 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜纯度较高,为斜方相 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜,不含任何杂质峰;对比还发现制备的 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜和 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 靶材的 XRD 峰位完全相同,只是 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的部分 XRD 的峰的强度发生了变化。

2.4 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的 SEM 分析

衬底温度和沉积氧气压强是影响薄膜质量的重要因素。图5(a)~(c)是在氧气压强为 5 Pa,不同衬底温度下制备的 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜表面形貌。图5(a)为衬底未加热条件下制备的 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜表面形貌,可以看出薄膜表面存在大量颗粒物,薄膜表面较粗糙,这主要是因为粒子沉积到衬底上以后的扩散迁移能力较差,从而产生许多颗粒物。图5(b)为在 300°C 衬

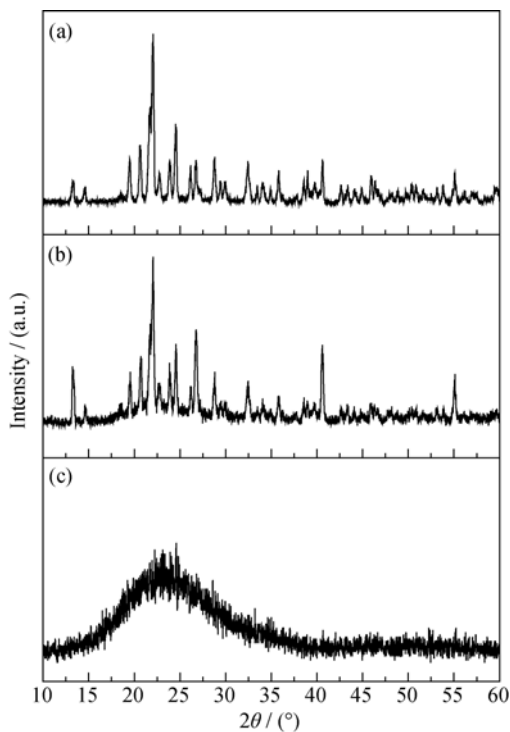


图4 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 靶材和薄膜的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ target and thin films
(a) $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ target; (b) $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ thin film; (c) Amorphous $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ thin film

底条件下沉积薄膜表面的 SEM 照片, 从图中可以看出, 薄膜质量得到明显改善, 薄膜表面的小颗粒基本消失, 粗糙度降低, 这是由于衬底温度提高后, 沉积到衬底上的沉积粒子的表面扩散迁移能力增强。图 5(c)是在 500°C 衬底条件下沉积薄膜表面的 SEM 照片, 薄膜表面平滑致密, 未见颗粒物。

图 5(d)~(f)为相同沉积温度 500°C 、不同沉积压强下制备的 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜表面 SEM 形貌。图 5(d)是在氧气压为 5 Pa 时沉积制备的 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜表面 SEM 照片, 薄膜表面平滑致密。当氧气压强增大到 10 Pa 时, 薄膜表面出现明显的颗粒状, 如图 5(e)所示, 此时的 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜为颗粒膜, 薄膜表面圆形的颗粒分布均匀, 表面平滑。当氧气压强增大到 20 Pa 时, 薄膜表面颗粒比 10 Pa 条件下制备的薄膜颗粒更大, 如图 5(f)所示。通过对比不同氧气压强对薄膜制备的影响可以发现, 在氧气压强为 5 Pa 时所制备得到的 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜颗粒细小, 薄膜质量较好;

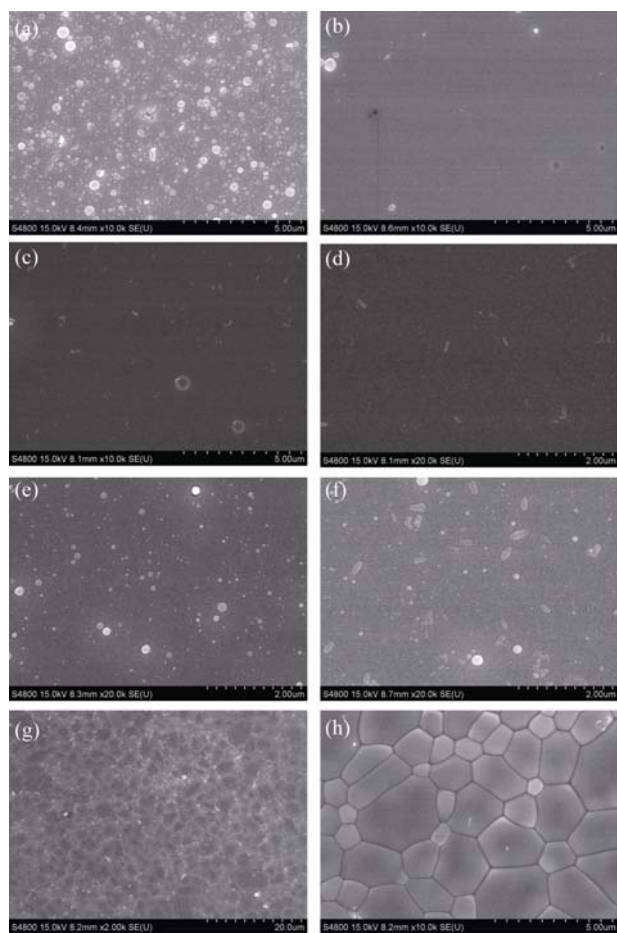


图 5 不同条件下沉积制备的 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的 SEM 图片
Fig. 5 SEM images of as-deposited and annealed $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ thin films prepared at different conditions
(a) Room temperature, 5 Pa; (b) 300°C , 5 Pa; (c) 500°C , 5 Pa; (d) 500°C , 5 Pa; (e) 500°C , 10 Pa; (f) 500°C , 20 Pa; (g) Annealed at 1000°C for 7 min; (h) Annealed at 1000°C for 7 min

氧气压强增大时, 由于氧气粒子和脉冲激光溅射粒子的碰撞几率增加, 使得溅射粒子的动能降低, 即降低了溅射粒子的迁移和扩散能力, 致使膜层颗粒物质变大。

在衬底温度为 500°C 、氧气压强为 5 Pa 条件下沉积的非晶 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜经 1000°C 处理 7 min 后, 然后自然冷却, 得到斜方相 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜形貌如图 5(g)和(h)所示, 可以看出 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 结晶膜晶粒排列紧密, 表面平整; 热处理后的 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜已经完全结晶, 为多晶膜, 晶粒明显, 尺寸大小约 $1\sim 5\ \mu\text{m}$ 。

2.5 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的负热膨胀性能分析

图 6 是在不同温度下测得的斜方相 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的 XRD 图谱, 根据图 6 精确计算在不同温度下 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的晶胞参数, 其随温度变化详见图 7, 图中直线为拟合线, 黑点曲线为实测数据。从图 7 中可以看出, 随着温度升高, 晶格参数 a 、 c 单调递减, 晶格参数 b 单调递增, 总的晶胞体积单调递减, 说明 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜存在各向异性的负热膨胀特性。经过线性拟合, 在室温到 600°C 范围, 晶格参数 a 的热膨胀系数为 $-6.71\times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$, 晶格参数 b 的热膨胀系数为 $3.76\times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$, 晶格参数 c 的热膨胀系数为 $-4.22\times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$, 其平均线性热膨胀系数为 $-7.17\times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$ 。

3 结论

采用脉冲激光沉积法制备了 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜。随着沉积衬底温度升高, 薄膜表面光滑程度提高; 随着沉积压强增大, 薄膜颗粒变大, 且表面粗糙度变大。衬底温度为 500°C 、氧气压强为 5 Pa 时, 采用脉冲激光沉积法在石英基片上沉积的 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜为非晶态, 非晶薄膜经 1000°C 热处理 7 min 后得到斜方相 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 多晶薄膜, 晶粒排列紧密, 具有

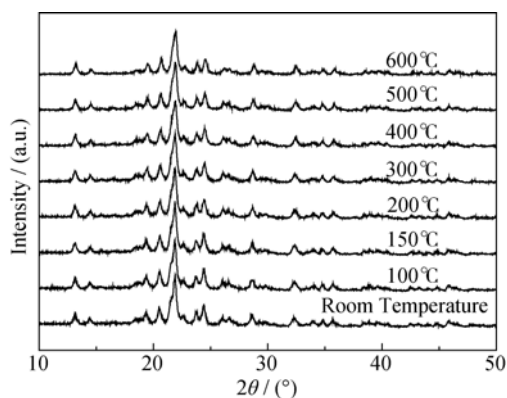


图 6 斜方相 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的变温 XRD 图谱
Fig. 6 High temperature XRD patterns of the orthorhombic $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ thin film

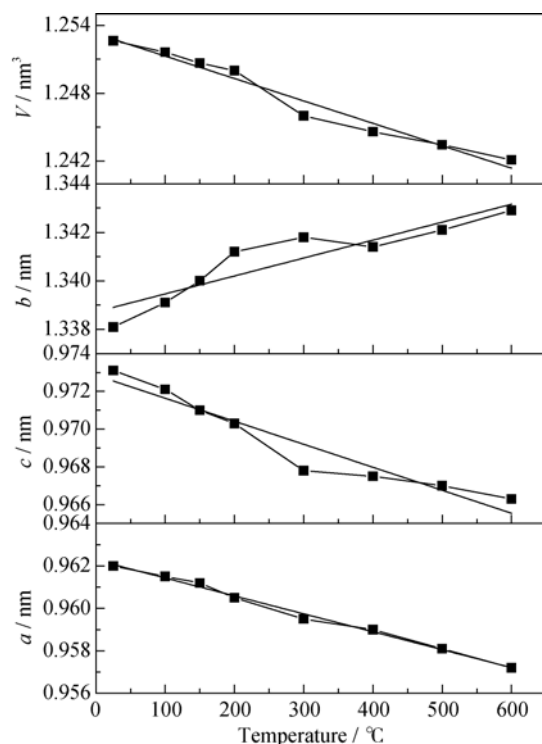


图 7 斜方相 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的晶格常数与温度关系曲线和拟合曲线

Fig. 7 Fitting curve and lattice constants of the orthorhombic $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ thin film as a function of temperature

良好的负热膨胀特性。在室温到 600°C 测试温度区间内, 其晶胞体积随温度变化呈单调递减, 经过线性拟合, 得到制备的 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 薄膜平均热膨胀系数为 $-7.17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] LIANG YUAN, ZHOU HONG-YING, LIANG ER-JUN, *et al.* Progress in negative thermal expansion materials. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, **24**(10): 1551–1557.
- [2] SUMITHRA S, UMARJI A M. Role of crystal structure in the bulk thermal expansion of $\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}$). *Solid State Sci.*, 2004, **6**(12): 1313–1319.
- [3] SUMITHRA S, UMARJI A M. Negative thermal expansion in rare earth molybdates. *Solid State Sci.*, 2006, **8**(12): 1453–1458.

- [4] WU M M, CHENG Y Z, PENG J, *et al.* Synthesis of solid solution $\text{Er}_{2-x}\text{Ce}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ and studies of their thermal expansion behavior. *Mater. Res. Bull.*, 2007, **42**(12): 2090–2098.
- [5] LIU H F, ZHANG W, ZHANG Z P, *et al.* Synthesis and negative thermal expansion properties of solid solutions $\text{Yb}_{2-x}\text{La}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2$). *Ceram. Int.*, 2012, **38**(4): 2951–2956.
- [6] CHENG Y Z, XIAO X L, LIU X F, *et al.* Study of the structures and thermal expansion properties of solid solutions $\text{Yb}_{2-x}\text{Dy}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1.5$ and $1.8 \leq x \leq 2.0$). *Physica B*, 2013, **411**: 173–177.
- [7] YANG YAN-MIN, LI LIANG-CHAO, FENG NEI. Negative thermal expansion property of $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ and $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, **23**(3): 382–386.
- [8] EVANS J S O, MARY T A. Structural phase transitions and negative thermal expansion in $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$. *Int. J. Inorg. Mater.*, 2000, **2**(1): 143–151.
- [9] SECCO R A, LIU H, IMANAKA N, *et al.* Electrical conductivity and amorphization of $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ at high pressure and temperature. *J. Phys. Chem. Solids*, 2002, **63**(3): 425–431.
- [10] SHANNON R D, MEDENBACH O, MIZOGUCHI H, *et al.* Optical constants and crystal chemical parameters of $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$. *Mater. Research Bull.*, 2012, **47**(2): 235–238.
- [11] VARGA T, WILKINSON A P, JORGENSEN J D, *et al.* Neutron powder diffraction study of the orthorhombic to monoclinic transition in $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ on compression. *Solid State Sci.*, 2006, **8**(3/4): 289–295.
- [12] LIU Q Q, YANG J, CHENG X N, *et al.* Preparation and characterization of negative thermal expansion $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}/\text{Cu}$ core-shell composite. *Ceram. Int.*, 2012, **38**(1): 541–545.
- [13] EVANS J S O, MARY T A, SLEIGHT A W. Negative thermal expansion in $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$. *J. Solid State Chem.*, 1998, **137**: 148–160.
- [14] MARINKOVIC B A, ARI M, JARDIM P M, *et al.* $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$: A low negative thermal expansion compound. *Thermochim. Acta*, 2010, **499**(1/2): 48–53.
- [15] MACZKA M, HERMANOWICZ K, HANUZA J. Phase transition and vibrational properties of $\text{A}_2(\text{BO}_4)_3$ compounds ($\text{A} = \text{Sc}, \text{In}$; $\text{B} = \text{Mo}, \text{W}$). *J. Mol. Struct.*, 2005, **744-747**: 283–288.
- [16] TYAHI A K, ACHARY S N, MATHEWS M D. Phase transition and negative thermal expansion in $\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ system ($\text{A} = \text{Fe}^{3+}$, Cr^{3+} and Al^{3+}). *J. Alloys Compd.*, 2002, **339**(1/2): 207–210.