

双原子填充式 skutterudite 化合物的结构及 X 射线光电电子能谱分析*

李 涵 唐新峰† 赵文俞 张清杰

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

(2005 年 9 月 28 日收到 2006 年 7 月 3 日收到修改稿)

用高温熔融、淬火、扩散退火结合放电等离子烧结 (SPS) 法合成了 Ca 和 Ce 复合填充的单相 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ ($m = 0.17-0.27$, $n = 0.05-0.25$, $x = 1.5$) 化合物, 并结合 Rietveld 结构解析以及 X 射线光电电子能谱 (XPS) 分析研究了两种原子复合填充 skutterudite 化合物的结构与填充状态. Rietveld 结构解析表明 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ 化合物具有 skutterudite 结构, Ca 和 Ce 原子填充到了 Sb 的二十面体空洞中, 填充原子热振动参数 $B_{\text{Ca/Ce}}$ 远大于框架原子的热振动参数 $B_{\text{Fe/Co}}$ 和 B_{Sb} . XPS 元素窄区谱分析结果表明 Sb 原子在结构中有五种化学状态, 每种化学状态的相对含量主要由总填充分数决定, 填充原子 Ca 在 Sb 的二十面体空洞出现概率有三种可能, 但在中心位置出现的概率最大.

关键词: skutterudite 化合物, 双原子复合填充, 结构, X 射线光电电子能谱分析

PACC: 6110M, 8120, 8170J

1. 引 言

填充式 skutterudite 化合物是在 skutterudite 结构的 Sb 原子组成的二十面体空洞中填充有金属原子的化合物^[1], 由于具有较小离子半径的填充原子与邻近原子结合较弱, 在晶格中扰动对声子产生强烈的散射, 从而使晶格热导率大幅度降低^[2-8], 此外, 填充原子可以调整和优化载流子的特性和电性能. 最近的许多研究工作表明^[9-22], 原子量较大、离子半径较小的稀土金属 (如 La, Ce, Pr, Eu 等) 作为填充原子时, 能显著降低 skutterudite 化合物的晶格热导率; 而氧化价较低的碱土金属元素 (如 Ba, Sr, Ca 等) 作为填充原子时, 填充式 skutterudite 化合物具有较好的电性能. 以 Ce, Ca 或 Ba 单独作为填充原子的 p 型 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$, p 型 $\text{Ce}_{0.28}\text{Fe}_{1.52}\text{Co}_{2.48}\text{Sb}_{12}$ 和 n 型 $\text{Ba}_{0.3}\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{3.95}\text{Sb}_{12}$, n 型 $\text{Ca}_{0.18}\text{Ni}_{0.03}\text{Co}_{3.97}\text{Sb}_{12.40}$ 化合物的最大无量纲热电性能指数 ZT 分别达到 1.00, 1.10, 1.25, 1.00^[3, 12-14].

最近的理论研究和实验工作表明^[3, 7]: 几种不同性质的原子分别以 20%—30% 的比例在 Sb 原子

组成的二十面体空洞中复合填充时, 填充原子对声子的散射作用可能比一种原子对空洞完全填充时对声子的散射作用强, 因而晶格热导率可能比一种原子单独填充时更低. 另外, 氧化价较高的稀土金属元素与氧化价较低的碱土金属元素复合填充时, 可在更宽的组成范围内调整并优化载流子特性 (如载流子浓度、迁移率、有效质量等) 和电传输性能, 因而填充化合物可能更明显地表现出电子晶体-声子玻璃的特性. 特别是稀土金属元素和碱土金属元素复合填充时, 填充原子与邻近原子化学结合状态、填充原子的填充状态及填充原子的热振动参数等都可能明显不同于单一原子填充的情况^[4-6], 因而对热电传输特性的影响可能明显不同于单一填充原子. 然而, 迄今为止有关稀土元素和碱土金属元素复合填充时对填充化合物的结构、填充原子及框架原子的化学结合状态、填充原子的填充状态以及热振动参数等影响作者尚未见报道.

本文是以稀土原子 Ce 和碱土金属原子 Ca 作为复合填充原子, 研究了双原子复合填充的 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ ($m = 0.17-0.27$, $n = 0.05-0.25$, $x = 1.5$) 化合物的结构以及填充原子的填充

* 国家自然科学基金 (批准号 50372049) 和国家自然科学基金重大国际合作项目 (批准号 50310353) 资助的课题.

† E-mail: tangxf@mail.whut.edu.cn

状态.

2. 实 验

用高温熔融(1300 K)、淬火、扩散退火(900 K)结合放电等离子烧结(SPS)法合成了 Ca 和 Ce 复合填充的单相 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物^[21]. 试样的相组成通过日本理学公司生产的 D/Max-III A 型的 X 射线衍射仪确定. 试样的化学组成用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)仪分析确定. Rietveld 结构分析用 X'Pert HighScore Plus 软件进行. 填充原子和框架原子的化学状态及填充状态用 X 射线光电子能谱(XPS)分析得到.

3. 结果及讨论

为了确定通过熔融法合成的 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物是否具有 skutterudite 结构、填充原子的填充量及热振动参数, 根据粉末 X 射线衍射($\text{Cu K}\alpha$)慢扫结果, 用 Rietveld 结构解析方法对得到的单相 Ca 和 Ce 双原子复合填充 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的结构进行了解析.

作为例子, 表 1 列出了 $\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12}$ 化合物的 Rietveld 结构解析的数据收集条件及解析结果. 表 2 为 $\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12}$ 化合物的结构

表 1 $\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12}$ 化合物的 Rietveld 结构解析数据的收集条件及解析结果

参 量	实验值
晶格常数 a/nm	0.9068
晶胞体积 V/nm^3	0.74565
密度 $D/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	7.45
$2\theta(^{\circ})$	10.00—130.00
间距 $\lambda(^{\circ})$	0.02
步长/s	4
温度 $T/^{\circ}\text{C}$	25
$B_{\text{Ca/Ce}}/\text{nm}^2$	0.058(3)
$B_{\text{Fe/Co}}/\text{nm}^2$	0.003(1)
$B_{\text{Sb}}/\text{nm}^2$	0.003(1)
R_p	0.1455
R_{wp}	0.1509
S	1.38

参数. 化合物空间群为 $Im\bar{3}$, 解析从 Ca, Ce 的填充量各占 50% 开始, 经反复修正, 当解析到 Ca 的填充分数为 0.18, Ce 为 0.12 时, 图形剩余方差因子 $R_p = 14.55\%$, 加权图形剩余方差因子 $R_{wp} = 15.09\%$, 可信度因子 S 值为 1.38. R_p 和 R_{wp} 的值在 10% 左右, S 值在 1.3 附近时, 其修正结果被认为是可靠的.

表 2 $\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12}$ 化合物的结构参数

原子	位置	占有率	x	y	z	B/nm^2
Ca/Ce	2a	0.30	0.00	0.00	0.00	0.058(3)
Fe/Co	8c	1.00	0.25	0.25	0.25	0.003(1)
Sb	24g	1.00	0.00	0.1600(1)	0.3380(2)	0.003(1)

图 1 所示为对 $\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12}$ 化合物观测和计算得到的 X 射线衍射图及两者之差, 由图中可以看出两者相当一致. 从以上解析结果可知, 解析得到的填充分数和 ICP-AES 分析结果是符合的. 另外, 由表 1 可知: 填充原子的热振动参数 $B_{\text{Ca/Ce}}$ 明显大于框架原子的热振动参数 $B_{\text{Sb}}, B_{\text{Fe/Co}}$, 表明 Ca/Ce 原子在 Sb 的二十面体空洞中与周围的原子键合强度较弱, 会在晶格中产生扰动, 这种扰动可能会显著增强对声子的散射, 并使晶格热导率明显降低. 这一结果与 $\text{Sn}_{0.4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 以及 $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ 体系的研究结果^[5,6]类似, 但 $B_{\text{Ca/Ce}}$ (0.058 nm^2) 大于 B_{Sn} (0.018 nm^2) 和 B_{Ce} (0.015 nm^2) 表明 Ca, Ce 双原子填充时填充原子在晶格中的扰动比单一原子填充时明显, 对声子的散射作用更强. 从以上结果可以看出, 通过熔融法所合成的 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物具有 skutterudite 结构, 且 Ca 和 Ce 原子填充到了 Sb 的二十面体空洞中.

为进一步确定填充原子和框架原子的化学状态以及填充原子的填充状态, 我们对填充原子 Ca(由于在对 Sb 基填充式 skutterudite 化合物进行 XPS 分析时, Sb 的俄歇峰与 Ce 的 3d 光电子峰重叠且试样中 Ce 的含量不高, 因此给 Ce 的窄区电子 XPS 谱分析带来了诸多不便, 故本文只分析 Ca 的窄区电子 XPS 谱)和主要框架原子 Sb 进行了相应的窄区电子 XPS 谱分析. 以试样 $\text{Ca}_{0.17}\text{Ce}_{0.05}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{12}$ 和试样 $\text{Ca}_{0.27}\text{Ce}_{0.24}\text{Fe}_{1.49}\text{Co}_{2.51}\text{Sb}_{12}$ 的窄区电子 XPS 为例进行分析, 两个试样的 Fe, Co 及 Sb 的含量大致相同, 总填充分数 $m+n$ 分别为 0.22 和 0.51.

图 2 和图 3 分别是 $\text{Ca}_{0.17}\text{Ce}_{0.05}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{12}$ 和 $\text{Ca}_{0.27}\text{Ce}_{0.24}\text{Fe}_{1.49}\text{Co}_{2.51}\text{Sb}_{12}$ 化合物的表面 Sb 3d 电子的

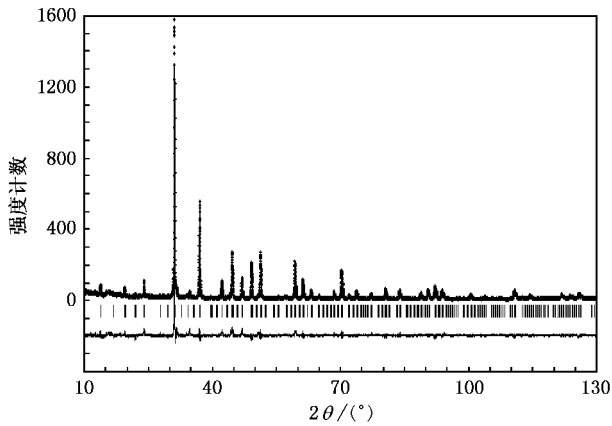


图 1 $\text{Ca}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{2.55}\text{Sb}_{12}$ 化合物的 Rietveld 结构解析及 X 射线衍射谱

窄区 XPS 拟合谱. 可以看出, $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物中 Sb 存在五种化学状态, 即 $527.4 \pm 0.2 \text{ eV}$, $529.0 \pm 0.2 \text{ eV}$, $530.10 \pm 0.2 \text{ eV}$, $531.20 \pm 0.2 \text{ eV}$ 和 $532.20 \pm 0.2 \text{ eV}$. 总填充分数 $m + n$ 改变时, 峰位略有偏移. 图 4 所示为填充式 skutterudite 化合物的 Sb 二十面体结构及填充原子位置示意图.

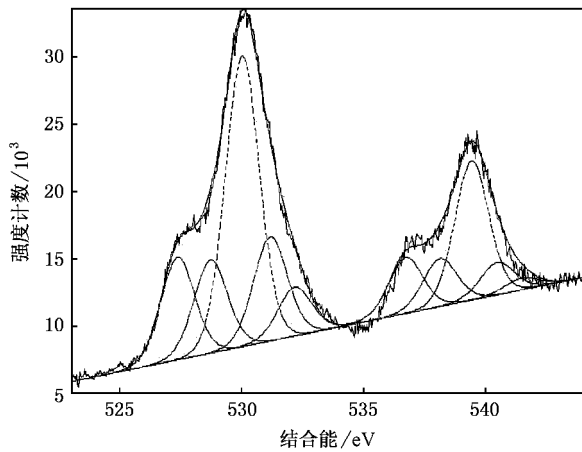


图 2 $\text{Ca}_{0.17}\text{Ce}_{0.05}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{12}$ 化合物的表面 Sb 3d 电子的窄区 XPS 拟合谱

表 3 和表 4 是两种填充分数不同的试样在利用 Gauss-Lorentz 拟合后得出的 Sb 各种化学状态的相对含量. 由表中数据可知 (1) $530.10 \pm 0.2 \text{ eV}$ 的 Sb 在总填充分数为 0.22 的试样 $\text{Ca}_{0.17}\text{Ce}_{0.05}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{12}$ 中含量为 45.477%, 而在总填充分数为 0.51 的试样 $\text{Ca}_{0.27}\text{Ce}_{0.24}\text{Fe}_{1.49}\text{Co}_{2.51}\text{Sb}_{12}$ 中降至 32.300%, 但都是 Sb 的主要存在状态. 因此, 这是未被 Ca 或 Ce 填充的 Sb 二十面体中的 Sb, 随着填充量的增加, 其相对含量明显下降. (2) $527.4 \pm 0.2 \text{ eV}$ 和 $529.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ 的

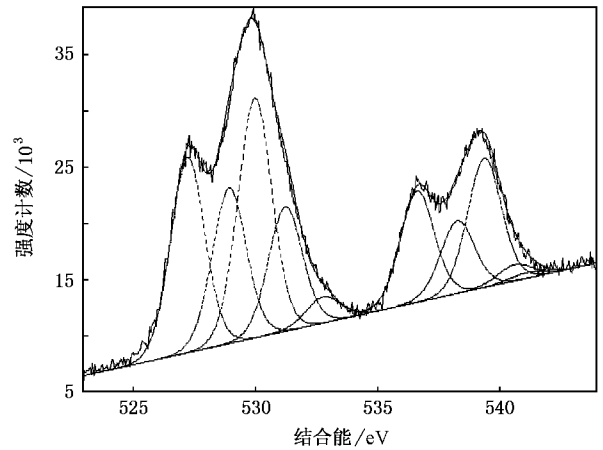


图 3 $\text{Ca}_{0.17}\text{Ce}_{0.24}\text{Fe}_{1.49}\text{Co}_{2.51}\text{Sb}_{12}$ 化合物的表面 Sb 3d 电子的窄区 XPS 拟合谱

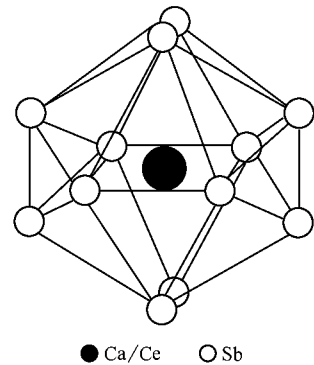


图 4 填充式化合物的 Sb 二十面体结构示意图

Sb 相对含量随总填充分数的增加而明显增加. 根据增加幅度的不同以及 Sb 3d 结合能的大小判断, $527.4 \pm 0.2 \text{ eV}$ 和 $529.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ 的 Sb 应分别属于填充有 Ce 和 Ca 的 Sb 二十面体中的 Sb. (3) $531.20 \pm 0.2 \text{ eV}$ 的 Sb 的含量基本不随填充量的变化而变化. 由 skutterudite 化合物的结构可知, 这是与 Fe/Co 成键的 Sb, 因 Fe/Co 的相对含量基本固定, 所以此化学状态的 Sb 含量并未变化. (4) $523.20 \pm 0.2 \text{ eV}$ 的 Sb 是被氧化的 Sb, 说明样品表面经离子溅射后仍存在少量氧.

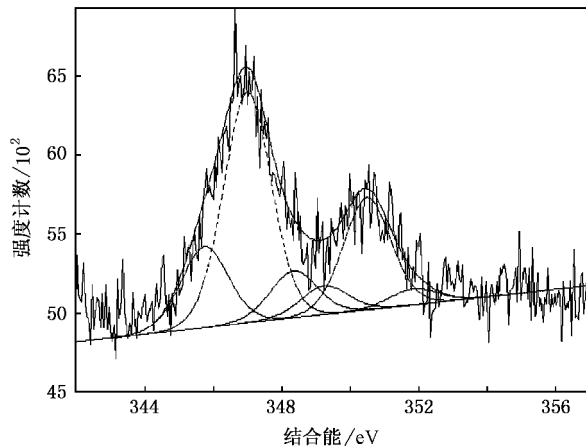
表 3 $\text{Ca}_{0.17}\text{Ce}_{0.05}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{12}$ 化合物表面 Sb 的 XPS 定量分析

光电子峰	灵敏度因子	峰位/eV	半高宽	归一化强度	含量/at%
Sb 3d _{5/2}	1	527.40	1.7	13478.4	16.055
Sb 3d _{5/2}	1	528.80	1.7	12217.2	14.552
Sb 3d _{5/2}	1	530.10	1.7	38178.5	45.477
Sb 3d _{5/2}	1	531.20	1.7	13689.2	16.306
Sb 3d _{5/2}	1	532.20	1.7	6387.59	7.6087

表 4 $\text{Ca}_{0.27}\text{Ce}_{0.24}\text{Fe}_{1.49}\text{Co}_{2.51}\text{Sb}_{12}$ 化合物表面 Sb 的 XPS 定量分析

光电子峰	灵敏度因子	峰位/eV	半高宽	归一化强度	含量/at%
Sb 3d _{5/2}	1	527.30	1.7	30774.1	26.337
Sb 3d _{5/2}	1	529.00	1.7	24514.1	20.980
Sb 3d _{5/2}	1	530.05	1.7	37741.0	32.300
Sb 3d _{5/2}	1	531.30	1.7	19683.5	16.846
Sb 3d _{5/2}	1	532.45	1.7	1130.85	3.5353

图 5 所示为 $\text{Ca}_{0.27}\text{Ce}_{0.24}\text{Fe}_{1.49}\text{Co}_{2.51}\text{Sb}_{12}$ 化合物的表面 Ca 2p 电子的窄区 XPS 拟合谱. 由图 5 可以看到, Ca 在 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物中有三种化学状态 345.80、347.05 和 348.40 eV. 表 5 给出了 Ca 的不同化学状态的相对含量. 由上述 Rietveld 结构精修结果可知, Ca 应在空洞中心位置的出现概率最

图 5 $\text{Ca}_{0.27}\text{Ce}_{0.24}\text{Fe}_{1.49}\text{Co}_{2.51}\text{Sb}_{12}$ 化合物的表面 Ca 2p 电子的窄区 XPS 拟合谱

大, 即相对含量最大的 347.05 eV 的 Ca. 另外两种化学状态说明: Ca 在空洞的偏心位置也有一定的出现概率. 因此, Ca 在 Sb 的二十面体空洞中的实际出现概率有三种可能.

表 5 $\text{Ca}_{0.27}\text{Ce}_{0.24}\text{Fe}_{1.49}\text{Co}_{2.51}\text{Sb}_{12}$ 化合物表面 Ca 的 XPS 定量分析

光电子峰	灵敏度因子	峰位/eV	半高宽	归一化强度	含量/at%
Ca 2p _{3/2}	1.58	345.80	1.7	571.774	22.241
Ca 2p _{3/2}	1.58	347.05	1.7	1635.72	63.628
Ca 2p _{3/2}	1.58	348.40	1.7	363.245	14.130

有关双原子填充 skutterudite 化合物中填充原子和框架原子化学状态、填充原子填充状态及原子热振动参数等与热电性能之间的关系正在进一步研究中.

4. 结 论

1) 用高温熔融、淬火、扩散反应法并结合酸洗制备了单相的 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ ($m = 0.17-0.27$, $n = 0.05-0.25$, $x = 1.5$) 化合物.

2) Rietveld 结构解析表明 $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ 化合物具有 skutterudite 结构, Ca 和 Ce 原子填充到了 Sb 的二十面体空洞中, 填充原子热振动参数 $B_{\text{Ca/Ce}}$ 远大于框架原子的热振动参数 $B_{\text{Fe/Co}}$ 和 B_{Sb} , 并且比单一原子填充时大.

3) XPS 元素窄区谱分析结果表明 Sb 原子有多种化学状态, 其相对含量主要由总填充分数决定. 填充原子 (Ca) 在 Sb 的二十面体空洞中的实际出现概率有三种可能, 但主要填充在空洞的中心位置.

[1] Rowe D M 1995 *CRC Handbook of Thermoelectrics* (New York : CRC Press) p515
 [2] Sales B C , Mandrus D , Williams R K 1996 *Science* **272** 1325
 [3] Sales B C , Mandrus D , Chakoumakos B C *et al* 1997 *Phys. Rev. B* **56** 15081
 [4] Chakoumakos B C , Sales B C , Mandrus D *et al* 1999 *Acta Cryst. B* **55** 341
 [5] Takizawa H , Miura K , Ito M *et al* 1999 *J. Alloys Compd.* **282** 79
 [6] Kaiser J W , Jeitschko W 1999 *J. Alloys Compd.* **291** 66
 [7] Nolas G S , Cohn J L , Slack G A 1998 *Phys. Rev. B* **58** 164
 [8] Caillat T , Fleurial J P 1997 *16th International Conference on Thermoelectric* (Piscataway : IEEE) pp446—453
 [9] Yang L , Zhang L T , Wu J S 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 537 (in Chinese) [杨 磊、张澜庭、吴建生 2004 物理学报 **53** 537]

[10] Luo P F , Tang X F , Li H *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3234 (in Chinese) [罗派峰、唐新峰、李 涵等 2004 物理学报 **53** 3234]
 [11] Puyet M , Lenoir B , Dauscher A *et al* 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 4852
 [12] Tang X F , Goto T , Hirai T 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 093712
 [13] Tang X F , Chen L D , Goto T *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2823
 [14] Puyet M , Lenoir B , Dauscher A *et al* 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 083712
 [15] Tang X F , Chen L D , Goto T *et al* 2001 *J. Mater. Res.* **16** 837
 [16] Takao M , Masayuki H 2003 *Scripta Mater.* **48** 495
 [17] Jung D , Whangbo M H , Alvarez S 1990 *Inorg. Chem.* **29** 2252
 [18] Feldman J L , Singh D J , Kendziora C *et al* 2003 *Phys. Rev. B* **68** 094301

- [19] Tang X F , Chen L D , Zhang L M *et al* 2001 *J. Mater. Res.* **16** 3343
- [20] Chen L D , Kawahara T , Tang X F *et al* 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 1864
- [21] Yang L , Wu J S , Zhang L T 2004 *Chin. Phys.* **13** 516
- [22] Li H , Tang X F , Liu T X *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5481 (in Chinese) [李 涵、唐新峰、刘桃香等 2005 物理学报 **54** 5481]

The structure and X-ray photoelectron spectroscopy analysis of double-atom filled skutterudite compounds^{*}

Li Han Tang Xin-Feng[†] Zhao Wen-Yu Zhang Qing-Jie

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing ,

Wuhan University of Technology , Wuhan 430070 , China)

(Received 28 September 2005 ; revised manuscript received 3 July 2006)

Abstract

Double-atom filled single-phase $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ compounds were synthesized through a melting — quenching — diffusion — annealing procedure. Ca and Ce were used as filling atoms. The structure of double-atom filled skutterudite compounds was investigated via Rietveld refinement and X-ray photoelectron spectroscopy analysis. The results of Rietveld refinement indicate that $\text{Ca}_m\text{Ce}_n\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ compounds have skutterudite structure , and the Sb-icosahedron voids were filled with Ca or Ce. The thermal parameter (B) of Ca/Ce is much larger than those of Sb and Fe/Co in the compounds. The specific chemical states of atoms were obtained from X-ray photoelectron spectroscopy quantitative analysis , the results show that the Sb atoms have five chemical states , and the relative percentages of Sb atoms in different chemical states are correlative with the total filling fraction. The filling atoms tend to be located at the center of the voids of the Sb-icosahedrons preferentially.

Keywords : skutterudite compounds , double-atom filled , structure , X-ray photoelectron spectroscopy analysis

PACC : 6110M , 8120 , 8170J

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50372049) and the Major International Cooperation Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50310353).

[†] E-mail : tangxf@mail.whut.edu.cn