

Sm 填充 skutterudite 化合物中填充原子扰动效应研究*

刘桃香 唐新峰[†] 李 涵 苏贤礼 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)

(2007 年 12 月 26 日收到, 2008 年 4 月 24 日收到修改稿)

结合 Rietveld 结构解析和拉曼光谱对单相多晶的 Sm 原子填充的 skutterudite 化合物 $\text{Sm}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 进行了分析. Rietveld 精确化结果表明 $\text{Sm}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物具有填充式 skutterudite 结构, Sm 原子的热振动参数远远大于框架原子 Sb, Fe 和 Co; 与未填充的 skutterudite 化合物相比, $\text{Sm}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的 Sb—Sb 键长增加. 拉曼光谱分析表明: 与未填充的 skutterudite 化合物相比, $\text{Sm}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物 Sb 原子四面环的呼吸振动模峰位偏移并宽化. 这些结果证明 Sm 原子填充进了 skutterudite 化合物结构中的 Sb 二十面体空洞并具有扰动效应.

关键词: 方钴矿, Rietveld 结构解析, 拉曼散射, 扰动

PACC: 6155, 6110M, 6114F, 6320H

1. 引 言

具有独特晶体结构的 skutterudite 化合物被认为是具有潜在热电应用前景的一类化合物. skutterudite 化合物(通式为 AB_3 , 其中 $A = \text{Co}, \text{Rh}$ 或 Ir , 占据 8c 位置; $B = \text{P}, \text{As}$ 或 Sb , 占据 24g 位置)为体心立方晶格(空间群为 $Im\bar{3}$), 每个单位晶胞中含有 8 个 $[AB_6]$ 八面体和 6 个相互正交的 B_4 四面环, 这就导致在 skutterudite 化合物结构中存在二个较大的空洞, 将外来原子填充进这二个空洞可形成填充式 skutterudite 化合物而不改变其晶体结构. 由于填充原子与邻近原子结合松弛, 在空洞中的扰动对声子产生强烈的散射, 从而可以大大降低 skutterudite 化合物的晶格热导率^[1, 2]. Hermann 等人用局域 Einstein 模型来解释这种现象, 并把填充原子称作阻碍热传输的 Einstein 振子^[3], 还从热容和非弹性中子散射两方面的测试结果进行了证实^[4].

人们分别用不同的测试方法对填充 skutterudite 化合物进行分析, 来证实填充原子的存在及扰动. Sales 等^[5]指出原子的热振动参量可用来估算该原子在其平衡位置的扰动程度; Nolas 等^[6-8]报道了未填充和 La, Nd, Sm 单原子填充 skutterudite 化合物的拉曼光谱, 并分析了填充原子对 skutterudite 化合物

拉曼振动模的影响. 本文试图从结构解析和拉曼光谱分析二个方面来证明 Sm 原子填充进了 skutterudite 化合物结构中的 Sb 二十面体空洞并且具有扰动效应.

2. 试样制备及测试

采用熔融法结合放电等离子快速烧结技术制备出了单相多晶的 Sm 填充 skutterudite 化合物, 制备方法见文献[9]. 烧结后试样的实际组成用美国 PE 公司生产的全谱直读感耦等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)确定, 烧结后试样的相组成用荷兰生产的 PANalytical X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪确定, 衍射步宽为 0.01° , 计数时间为 16 s. 然后用 GSAS 程序对其所得数据进行 Rietveld 结构解析; 拉曼光谱在英国 Renishaw 公司生产的 InVia 型激光共聚焦显微拉曼光谱仪上采集, Ar⁺ 激光器作激光源, 输出波长为 514.5 nm.

3. 结果与讨论

3.1. Rietveld 结构解析

根据烧结后填充 skutterudite 化合物样品的宽角

* 国家重点基础研究发展规划(973)项目(批准号 2007CB607501), 国家自然科学基金(批准号 50572082)资助的课题.

[†] E-mail: tangxf@mail.whut.cn

度 X 射线衍射数据,用 Rietveld 法图形拟合精修程序 GSAS 对其进行处理,精修时假设样品具有填充 skutterudite 化合物结构,以 $\text{Sm}_{0.32}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{12}$ 为例,所得精修结果分别示于图 1、表 1 和表 2.

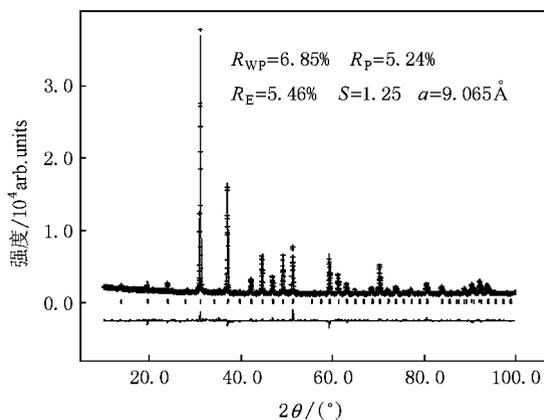


图 1 $\text{Sm}_{0.32}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{12}$ 的 X 射线 Rietveld 拟合精修结果

图 1 所示的是 $\text{Sm}_{0.32}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{12}$ 化合物精修

表 1 $\text{Sm}_{0.32}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{12}$ 化合物原子位置和位移参数

原子种类	原子位置	原子占有率	原子坐标 (x, y, z)			原子位移参数 $U_{\text{iso}}/\text{Å}^2$
			x	y	z	
Co/Fe	8c	1.00	0.250(2)	0.250(2)	0.250(2)	0.157(3)
Sb ₁	24g	0.50	0.0000	0.157(3)	0.332(1)	0.217(2)
Sb ₂	24g	0.50	0.5000	0.169(4)	0.340(3)	0.236(2)
Sm	2a	0.314(3)	0.00	0.00	0.00	2.648(1)

表 2 $\text{Sm}_{0.32}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{12}$ 化合物中的键长和键角

结合键	键长/Å		角度	键角(°)	
	$\text{CoSb}_3^{[11]}$	$\text{Sm}_{0.32}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{12}$		$\text{CoSb}_3^{[12]}$	$\text{Sm}_{0.32}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{12}$
Co/Fe—Sb	2.520	2.531	Sb—Co/Fe—Sb	85.3	86.5
				94.7	93.5
Sb—Sb	2.891	2.904	Co/Fe—Sb—Co/Fe	127.3	128.6
	2.982	3.086			
Sb...4Sb	3.415	3.451	Co/Fe—Sb—Sb	107.8	106.8
Sm—Sb		3.418		108.8	108.9

表 2 所示为精修后得到的 $\text{Sm}_{0.32}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{12}$ 化合物中存在的一些重要的结合键的键长和键角. 与 CoSb_3 相比, $\text{Sm}_{0.32}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{12}$ 化合物中的 Co/Fe—Sb 键长、Sb—Sb 键长都有所增加. 对于 Sb 四面环来说, Sb—Sb 短键增加得很少(从 2.891 Å 到 2.904 Å, 只有 0.013 Å), 但 Sb—Sb 长键却从 2.982 Å 增加到 3.086 Å (增加了 0.104 Å), 这说明填充原子

得到的全谱拟合结果, 其中连续线表示的 X 射线衍射观测谱线、十字线为填充 skutterudite 化合物理论模拟谱线、衍射峰下面的竖直短线为填充 skutterudite 化合物的理想峰位、最下面的为观测谱线与理论模拟谱线之差. 从图中可以看出, X 射线衍射观测结果与理论模拟曲线符合, 表示该化合物具有填充 skutterudite 结构.

表 1 所示为精修后得到的 $\text{Sm}_{0.32}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{12}$ 化合物的原子位置和位移参数. 从中可以看出, 该化合物中元素 Sb 的原子位置分为二种情况, 而且 Sb 的原子坐标与 $\text{CoSb}_3^{[10]}$ 中 Sb 的原子坐标(0.00, 0.15788, 0.33537)相比也略有偏移, 其中一部分 Sb 原子坐标向小的方向偏移, 表示离填充原子比较远的 Sb 原子, 而一部分 Sb 原子坐标向大的方向偏移, 表示离填充原子比较近的 Sb 原子. 填充原子 Sm 的位移参数比 Fe/Co, Sb 的大, 说明 Sm 在二十面体空洞中结合较弱, 在其平衡位置具有扰动作用, 从而可以降低填充 skutterudite 化合物的晶格热导率.

Sm 对 Sb—Sb 长键的影响更大, 导致 Sb 四面体环更加扭曲. Noals 等人^[12]曾指出: 当填充原子的离子半径较大、质量较小时, 它主要占据在 skutterudite 化合物结构中 Sb 二十面体空洞的中心, 而当填充原子的离子半径较小、质量较大时, 则主要占据 Sb 二十面体空洞的角落. Sm 原子的离子半径较小(1.08 Å), 质量较大(150.36), 从 Sb—Sb 短键和长键增加的程

度不同,可以说明填充原子 Sm 主要占据在 Sb 二十面体空洞的角落. Stetson 等人^[11]对 $\text{BaFe}_4\text{Sb}_{12}$ 的进行结构精修发现, Ba 的填充使 Sb 四面体环几乎成为一个正方形, Sb—Sb 键长分别为 2.952 Å 和 2.959 Å, 这可能是因为 Ba 原子的半径较大(1.42 Å) 主要占据 Sb 二十面体空洞中心的缘故.

3.2. 拉曼光谱分析

根据群论对称性分类可以确定 skutterudite 化合

物(空间群为 $Im\bar{3}$) 的拉曼活性振动模为 $2A_g + 2E_g + 4T_g$ (其中 A_g 为非简并, E_g 为双重简并, T_g 为三重简并). A_g 模为 Sb 原子四面环的对称呼吸振动模, 由于 Sb 原子四面环不是正方形, 即存在二种不同的 Sb—Sb 键长, 所以应该出现二个 A_g 模, 其中能量高的 A_g 模为 Sb—Sb 短键的伸缩振动, 能量低的 A_g 模为 Sb—Sb 长键的伸缩振动. 所以通过填充前后 skutterudite 化合物这二个 A_g 模峰位和强度的变化就可以看出填充原子的振动对 Sb 原子四面环的影响.

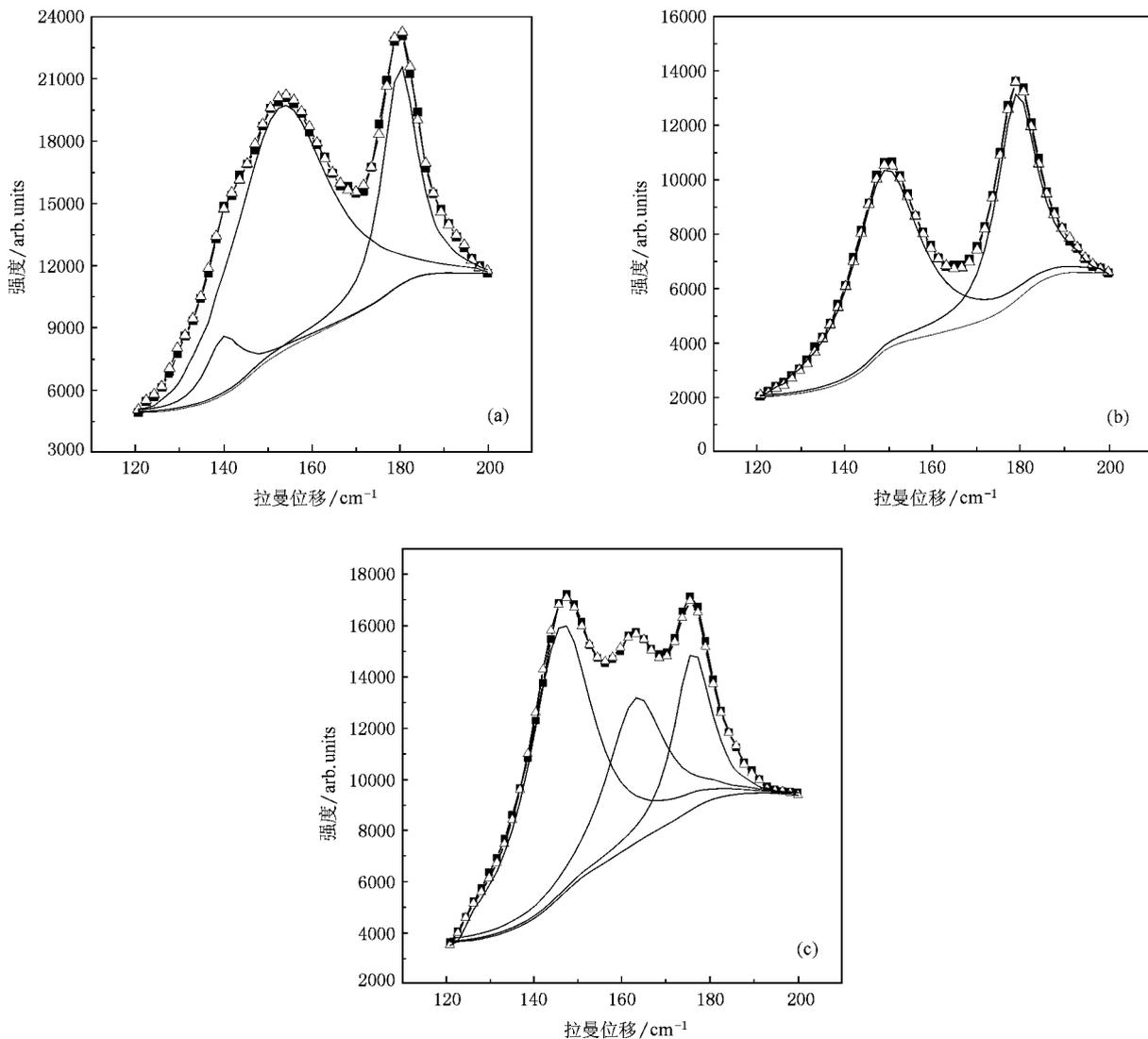


图2 skutterudite 化合物室温普通模式拉曼光谱及 Lorentzian 拟合谱 (a) CoSb_3 (b) $\text{Fe}_{1.27}\text{Co}_{2.73}\text{Sb}_{12}$ (c) $\text{Sm}_{0.32}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{12}$

测试了烧结后的 CoSb_3 , $\text{Fe}_{1.27}\text{Co}_{2.73}\text{Sb}_{12}$ 和 $\text{Sm}_{0.32}\text{Fe}_{1.47}\text{Co}_{2.53}\text{Sb}_{12}$ 试样在室温下的普通模式拉曼光谱(从 130—200 cm^{-1}) 并对其进行了 Lorentzian 拟合, 所得结果分别示于图 2 中的 (a) (b) (c) 图中. 图中 \blacksquare 为

实测谱线, \triangle 为拟合谱线, 实线为各拟合峰, 并在表 3 列出了拟合后各试样谱峰的位置和半高宽(为了比较, 表中还列出了根据局部轨道模型采用缀加平面波 LAPW 方法计算出来的 CoSb_3 的 A_g 模峰位).

表 3 skutterudite 化合物的拉曼谱峰位和半高宽

CoSb ₃ ^[13]			Fe _{1.27} Co _{2.73} Sb ₁₂		Sm _{0.32} Fe _{1.47} Co _{2.53} Sb ₁₂	
<i>v</i>	<i>v</i>	Δv	<i>v</i>	Δv	<i>v</i>	Δv
	140	14.5			146	19.2
150(A _g)	153	broad	148	19.3	163	20.4
179(A _g)	179	9.5	179	9.5	176	10.3

比较图 2 中的(a)(b)(c)试样 Fe_{1.27}Co_{2.73}Sb₁₂与试样 CoSb₃ 的实测峰形相似,但试样 Sm_{0.32}Fe_{1.47}Co_{2.53}Sb₁₂的实测峰形与前二者相比,则有较大的变化.这是因为 skutterudite 化合物的拉曼活性振动模不包含晶格中金属原子的振动,而是在晶胞中 Sb 原子群质心不变的情况下,一个 Sb 原子相对于另一个 Sb 原子间的振动.由于 Fe 的原子半径和原子质量与 Co 相近,所以 Fe 置换 Co 对拉曼峰形的影响不大,但 Sm 原子填充到远比它直径大的 Sb 原子二十面体空洞以后,由于 Sm 原子与 Sb 原子呈耦合状态,受到的束缚较弱,会在空洞中产生扰动,这种扰动会引起 Sb—Sb 键长的变化和晶格变形,从而导致非简并的 A_g 模也有不同程度的分裂,所以观测到的 Sm_{0.32}Fe_{1.47}Co_{2.53}Sb₁₂的拉曼振动谱峰要多一个并且峰形宽化.另外,比较 Sm_{0.32}Fe_{1.47}Co_{2.53}Sb₁₂和 CoSb₃的二个 A_g 模可以发现,二者的相对强度发生了变化,即对应于 Sb—Sb 长键的 A_g 振动模相对强度增大,而对应于 Sb—Sb 短键的 A_g 振动模相对强度变小.这说明 Sm 原子的扰动对 Sb—Sb 长键的伸缩振动影响更大,这一点也可从表 2 中填充前后 Sb—Sb 键长的变化得到证实.

从表 3 可以看出:对 CoSb₃ 实测拉曼光谱峰进行拟合后所得到的峰位与理论计算峰位基本一致,试样 Fe_{1.27}Co_{2.73}Sb₁₂与试样 CoSb₃ 的拟合峰位相比变化不大,试样 Sm_{0.32}Fe_{1.47}Co_{2.53}Sb₁₂的拟合峰位与前二

者相比,二个 A_g 模峰位明显向低波数移动.这是因为 Sm 原子填充后引起 Sb—Sb 键长的增加,力常数降低,所以振动频率向低波数移动.

4. 结 论

对单相多晶的 Sm 原子填充的 skutterudite 化合物 Sm_yFe_xCo_{4-x}Sb₁₂进行了 Rietveld 结构解析和拉曼光谱分析,得到以下结论:

1. Rietveld 结构解析表明 Sm_yFe_xCo_{4-x}Sb₁₂化合物具有填充式 skutterudite 结构,与未填充的 skutterudite 化合物相比,Sm_yFe_xCo_{4-x}Sb₁₂化合物的 Sb—Sb 键长增加,并且 Sb—Sb 长键比 Sb—Sb 短键增加得更多,这说明 Sm 原子填充进了 skutterudite 化合物结构中的 Sb 二十面体空洞并且填充原子 Sm 主要占据在 Sb 二十面体空洞的角落.

2. Rietveld 结构解析表明:Sm 原子的热振动参数远远大于框架原子 Sb,Fe 和 Co;拉曼光谱分析表明:与未填充 skutterudite 化合物相比,Sm_yFe_xCo_{4-x}Sb₁₂化合物的 Sb 原子四面环的拉曼呼吸振动模峰位偏移并宽化,对应于 Sb—Sb 长键的 A_g 振动模相对强度增大,而对应于 Sb—Sb 短键的 A_g 振动模相对强度变小.以上结果证明填充原子 Sm 在 Sb 二十面体空洞中具有扰动效应.

[1] Noals G S, Slack G A, Morelli D T, Tritt T M, Ehrlich A C 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 4002
 [2] Li H, Tang X F, Liu T X, Sun C, Zhang Q J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5481 [in Chinese] 李 涵、唐新峰、刘桃香、宋 晨、张清杰 2005 物理学报 **54** 5481
 [3] Hermann R P, Grandjean F, Long G J 2005 *Am. J. Phys.* **73** 110
 [4] Hermann R P, Jin R Y, Schweika W, Grandjean F, Mandrus D, Sales B C, Long G J 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 135505
 [5] Sales B C, Mandrus D, Chakoumakos B C, Keppens V S, Thompson J R 1997 *Phys. Rev. B* **56** 15081

[6] Nolas G S, Slack G A, Caillat T, Meisner G P 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 2622
 [7] Nolas G S, Kendziora C A 1999 *Phys. Rev. B* **59** 6189
 [8] Nolas G S, Kendziora C A, Hirotsugu T 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 7440
 [9] Liu T X, Tang X F, Li H, Sun C, Yang X L, Zhang Q J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4837 [in Chinese] 刘桃香、唐新峰、李 涵、宋 晨、杨秀丽、张清杰 2006 物理学报 **55** 4837
 [10] Schmidt T, Kliche G, Lutzstructure H D 1987 *Acta Cryst. C* **43** 1678

- [11] Stetson N T , Kauzlarich S M , Hakon H 1991 *Journal of Solid State Chemistry* **91** 140
- [12] Nolas G S , Cohn J L , G A Slack 1998 *Phys. Rev. B* **58** 164
- [13] Feldman J L , Singh D J 1996 *Phys. Rev. B* **53** 6273

Study on rattling of filling atom in Sm filled-skutterudite compounds^{*}

Liu Tao-Xiang Tang Xin-Feng[†] Li Han Su Xian-Li Zhang Qing-Jie

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing , Wuhan University of Technology , Wuhan 430070 , China)

(Received 26 December 2007 ; revised manuscript received 24 April 2008)

Abstract

The single-phase polycrystalline Sm-filled skutterudites $\text{Sm}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ were investigated by Rietveld refinement and Raman scattering spectral analysis. The results of Rietveld refinement clarify that the $\text{Sm}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ compound has a filled skutterudite structure. The thermal parameter of Sm is larger than that of Sb , Fe and Co , and the Sb-Sb bond length of $\text{Sm}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ is longer than that of unfilled skutterudites. The results of Raman scattering study show a shift and broadening of the Sb_4 ring breathing modes. These results indicate that Sm atoms fill the Sb-icosahedron voids of the skutterudites and rattle in them.

Keywords : filled skutterudites , Rietveld refinement , Raman scattering , rattling

PACC : 6155 , 6110M , 6114F , 6320H

^{*} Project supported by the National Basic Research of China (973) (Grant No. 2007CB607501) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50572082).

[†] E-mail : tangxf@mail.whut.cn