

La_{0.4}FeCo₃Sb₁₂ 晶体结构的 x 射线和电子衍射表征*

徐 敏 沈 雯 高 瞻 赵良磊 姜 蓓 杨 磊 张澜庭[†]

(上海交通大学材料科学与工程学院 教育部高温材料及测试开放实验室, 上海 200030)

(2004 年 7 月 15 日收到, 2004 年 11 月 26 日收到修改稿)

用粉末 x 射线衍射结合 Rietveld 解析方法和电子衍射研究了一种 n 型 La_{0.4}FeCo₃Sb₁₂ 化合物的晶体结构和演化. 二元 Skutterudite 化合物的晶体结构中存在一半径为 0.1980nm 的结构间隙, 可以填入稀土类原子. 稀土原子填入后主要引起晶格中 Sb 原子位置的变化. 稀土原子相对于其他原子具有较大的热振动参数. 化合物的电子衍射花样具有体心立方晶系的消光规律, 晶面的衍射强度与粉末 x 射线衍射的结果完全一致, 有序结构引起了个别强衍射斑点.

关键词: 填充式 skutterudite 化合物, 晶体结构, Rietveld 方法, 电子衍射

PACC: 6166, 6150, 6110F, 6114

1. 引 言

Skutterudite 化合物 MX₃ (M = Co, Rh, Ir, Fe, Ru, X = P, As, Sb) 是一类重要的热电材料, 晶体结构对该类化合物的热电性能起了重要作用. 异类原子在晶格间隙中的“振颤”降低了热导率而不明显影响其电性能, 因此稀土填充的 Skutterudite 化合物具有较高的优值系数 (ZT ~ 1), 近年来引起了广泛的关

注^[1-15]. Skutterudite 化合物具有体心立方的晶体结构 ($Im\bar{3}$) (图 1(a)), 每个晶胞包含 32 个原子, 金属原子 M 占据 8c 位置, 被周围 6 个 24g 位置的类金属原子 X 包围形成 MX₆ 八面体, 八个 [MSb₆] 八面体以共享顶点的方式包围形成一个较大的间隙, 可以填入稀土类原子如 La, Ce 等, 形成稀土填充的 Skutterudite 化合物. 有关 Skutterudite 化合物的晶体结构和稀土原子填入后晶体结构演化是学术上的兴趣点之一.

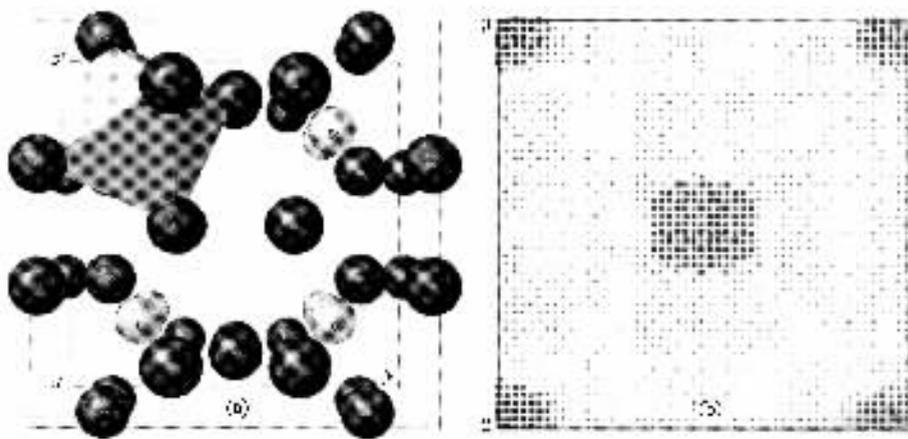


图 1 (a) 二元 Skutterudite 化合物的晶体结构, 显示 Co 原子被 6 个 Sb 原子包围形成 CoSb₆ 八面体 (b) 从 [100] 方向看的 CoSb₃ 晶体结构中的间隙分布

x 射线衍射和电子衍射是表征材料晶体结构的有力手段. 上世纪 60 年代提出的基于粉末 x 射线衍

* 国家自然科学基金 (批准号 59902003) 和上海交通大学“本科学研究计划 (PRP)” (批准号 050305) 资助的课题.

E-mail: lantingzh@sjtu.edu.cn

射的 Rietveld 晶体结构解析方法^[16-19]通过已知的晶体结构参数(如晶胞参数和原子位置参数等)与非结构参数(如峰形函数,峰宽,背景和择优取向因子等)模拟计算物相的衍射强度并与实测强度对比拟合,以得到精确的晶体结构.在材料晶体结构研究中已得到广泛应用,在 Skutterudite 化合物的晶体解析中也有报道^[5-15].利用透射电子显微镜的电子衍射技术是微观分析的一种常用手段,可以同时观察材料的晶体结构和微观组织,但目前利用该方法对 Skutterudite 化合物的观察和分析尚未见报道.

本文针对一种 n 型的稀土填充 Skutterudite 化合物 $\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$,应用 Rietveld 方法和电子衍射方法解析了其晶体结构特征和演化.

2. 实验和研究方法

高纯原料按化学配比混合后经熔融—退火—热压烧结等步骤制备成 $\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$ 供实验使用,实验细节见我们前期的工作^[5-9],定性 x 射线衍射分析和电子探针微观分析证实获得了非常接近名义成分的均匀单相 Skutterudite 化合物.在玛瑙研钵中将试样研磨成粉末,经 500 目过筛后供粉末 x 射线衍射.从热压样品上切取约 0.5 mm 厚的薄片制备透射电子显微镜(TEM)试样,试样先经机械减薄至 40 μm ,在磨凹机上(dimple 机)继续减薄至 20 μm 左右后,用离子束减薄至穿孔.

使用带旋转阳极的 Rigaku Dmax-rC 型衍射仪收集粉末试样的衍射谱,Cu $K\alpha$ 辐射,石墨单色器,具体实验条件见表 1.使用 Si 标样($\sim 2 \mu\text{m}$)校正背底、零点误差、热漂移等仪器参数.使用工作电压为 200 kV 的 Jeol 透射电子显微镜观察 TEM 试样.使用 Rietan-2000 软件^[20]进行 Rietveld 法全谱拟合,用

表 2 二元 CoSb_3 化合物的一些晶体结构参数

化合物	晶胞参数	空间群	原子标识	原子序数	原子坐标
CoSb_3	$a = 0.90385 \text{ nm}$	$Im\bar{3}$	Co	27	0.25, 0.25, 0.25
	$\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ, 90^\circ, 90^\circ$		Sb	51	0.0, 0.15, 0.35

部分 Fe 代替 Co 原子后化合物的晶格常数有所增加, $\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$ 具有稀土填充的 Skutterudite 结构,Rietveld 法解析的初始结构参数类似二元 CoSb_3 ,稀土 La 原子占据晶格中 2a 位置(0 0 0),表 1 详细列出了该化合物的一些解析参数和实验条件.Rietveld 法的解析结果如图 2 所示,实验谱线与理论

Split pseudo-Voigt 函数描述峰型.借助 CaRIne 软件模拟该化合物的电子衍射花样.

表 1 $\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$ 化合物 Rietveld 法晶体结构解析的数据采集和表征参数

化学式	$\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$
分子量	1749
空间群	$Im\bar{3}$
a/nm	0.9068
V/nm^3	0.74437
$D/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	7.80
粉末颜色	浅黑
x 射线衍射	Cu $K\alpha$
单色器	石墨
$2\theta/^\circ$	10.00—130.00
步长/°	0.02
计数时间(s/step)	0.3
$T/^\circ\text{C}$	22
$B_{\text{La}}/10^{-2}\text{nm}^2$	0.40
$B_{\text{Fe/Co}}/10^{-2}\text{nm}^2$	0.12
$B_{\text{Sb}}/10^{-2}\text{nm}^2$	0.16
强度系数	
$R_1/\%$	9.93
$R_F/\%$	5.08
$R_{\text{wp}}/\%$	11.02
S	1.17

3. 结果和讨论

二元 CoSb_3 的晶体结构参数如表 2 所示,晶格中八个八面体[CoSb_6]原子团围成的中心存在较大的空隙(图 1(b)),计算得到该间隙半径为 0.1980 nm,与文献报道的 0.1892 nm 基本一致^[4].

模拟曲线符合得较好,可靠性因子 $R_1 = 9.93\%$, $R_F = 5.08\%$, $S = 1.17$ S 值小于 1.30,表明解析结果可信度较高.解析后得到的该化合物的晶体结构参数如表 3 所示.稀土 La 原子位置上的填充分数与材料的名义成分略有差异,可能是材料制备中元素烧损引起的.值得注意的是,Sb 原子位置坐标比未填充

稀土时的略有偏差,这与 Sn 填充^[8,9]和 Ba 填充^[10-12]的 Skutterudite 化合物的 Rietveld 法解析的结果类似,这是由于稀土 La 原子在晶格间隙中填隙引起晶格膨胀的结果.如图 3 所示,La 原子在结构空隙中填隙,扩大了由 [CoSb₆] 八面体旋转连接成的空间,使化合物晶体结构中最近邻和次近邻 Sb-Sb 键被拉长,导致 Sb 原子坐标位置相对于未填充时有所偏移. Sales 和 Chakoumakos 等曾报道原子的热振动参量可用于估算原子在平衡位置的扰动程度^[11].由 La, Fe/Co 和 Sb 的热振动参量 B 的表征结果可以看到,La 原子的热振动因子明显大于 Fe/Co 和 Sb 的,表明 La 原子在 La_{0.4}FeCo₃Sb₁₂ 晶格中结合力较弱,具有较大的扰动程度,即存在所谓的“振颤”,引起晶格热导率下降,我们的实验结果也证实了这个现象^[7].

表 3 经 Rietveld 法解析得到的 La_{0.4}FeCo₃Sb₁₂ 晶体结构参量

原子标识	原子位置	原子占有率	x	y	z	温度因子/ 10^{-2} nm^2
La	2a	0.4(0.4162)	0.0	0.0	0.0	0.40
Fe/Co	8c	1.0	0.25	0.25	0.25	0.12
Sb	24g	1.0	0.0(0.0018)	0.16(0.1580)	0.338(0.3348)	0.16

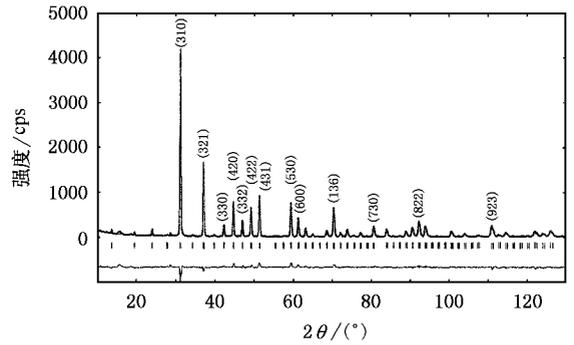


图 2 La_{0.4}FeCo₃Sb₁₂ 化合物的 x 射线衍射谱及 Rietveld 解析拟合结果(图中的短竖线表示各晶面衍射峰位,底部的线表示实验结果与拟合曲线之差)

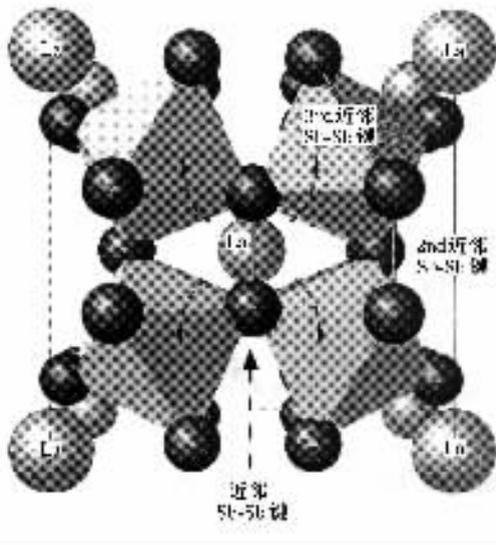


图 3 Skutterudite 化合物晶体结构中填入稀土原子引起的周围原子位置变化

根据粉末 x 射线衍射分析得到的该化合物晶体结构模型,模拟了 La_{0.4}FeCo₃Sb₁₂ 在立方晶系的标准投影图中沿标准三角形各主要晶带轴的电子衍射花样,如图 4 所示.衍射花样的消光规律与体心立方晶体结构的一致,{310} 晶面有较强的衍射强度,

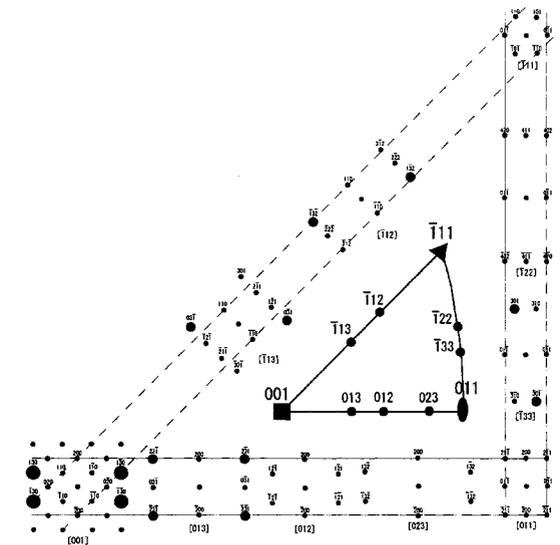


图 4 根据晶体结构计算模拟的 La_{0.4}FeCo₃Sb₁₂ 化合物沿立方晶系标准投影图中标准三角形各主要晶带轴的衍射花样

{321} 晶面有次强的衍射强度,与粉末 x 射线衍射的结果完全符合.另外,衍射斑点中未出现 100 类型的超晶格衍射斑点,这与 B2 有序结构化合物的情况有所不同.图 5 是热压烧结的该化合物 TEM 形貌照

片基体为多晶单相组织,晶粒尺寸约几百纳米,没有第二相析出物.由电子衍射花样测得的晶格常数为 0.907 nm ,与 x 射线衍射的结果符合得很好.经标定,实验中系统倾转获得的 Skutterudite 基体相七个晶带轴的衍射花样的指数与计算模拟的完全一致(图 6),证明该化合物的晶体结构虽然比较复杂,实质上是一种具有体心立方结构的化合物.除了衍射花样的指数与体心立方晶体结构的消光规律一致以外,实验中还观察到了与模拟结果相一致的个别强衍射斑点(见图 6(a)(f)和(g)),证明了该化合物的有序结构.

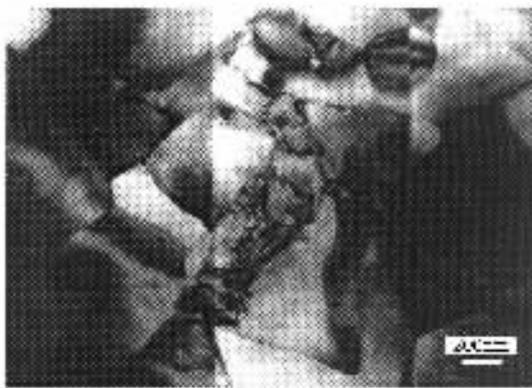


图 5 热压烧结的单相 $\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$ 样品透射电子显微镜下的形貌

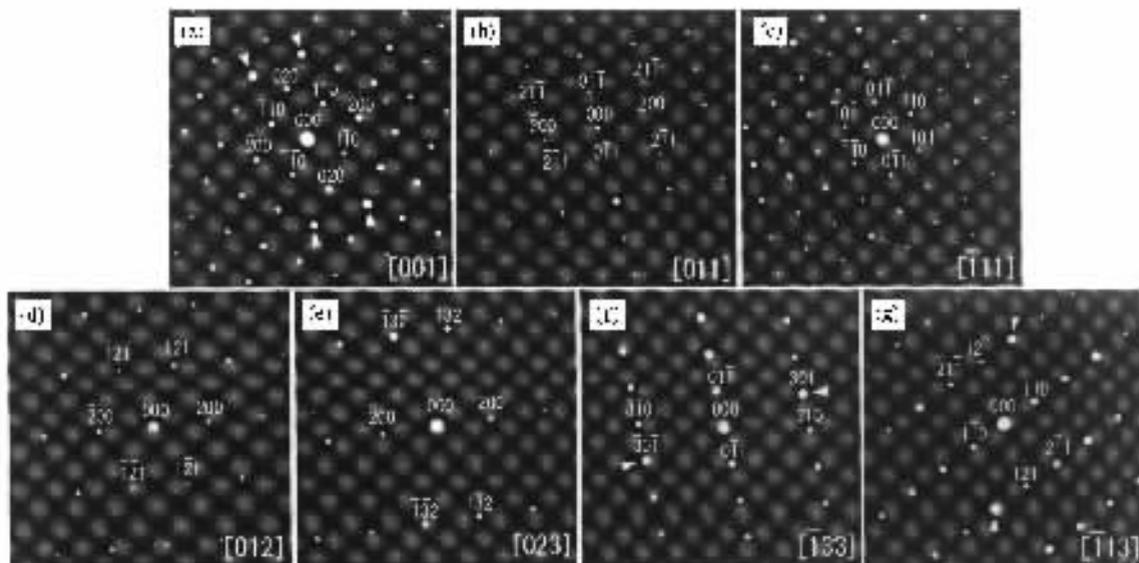


图 6 实验得到的 $\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$ 化合物沿 7 个晶带轴的电子衍射花样 (a)[001],(b)[011],(c)[$\bar{1}11$],(d)[012],(e)[023],(f)[$\bar{1}33$],(g)[$\bar{1}13$] (a)(f)(g)中三角箭头所指的是衍射强点,与图 4 中的模拟结果符合)

4. 结 论

1. 二元 Skutterudite 化合物结构中由八个 $[\text{CoSb}_6]$ 原子团组成的八面体围成的空间中存在较大的结构空隙,半径为 0.1980 nm .

2. $\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$ 的粉末 x 射线 Rietveld 晶体结

构解析表明,稀土原子 La 在晶格间隙中填充主要引起了 Sb 的晶格位置变化,稀土原子相对于其他原子具有较大的热振动系数.

3. 系统电子衍射实验进一步证明填充的 Skutterudite 化合物具有体心立方的晶体结构.电子衍射花样与 x 射线衍射的结果一致.

- [1] Sales B C, Mandrus D and Williams R K 1996 *Science* **22** 1325
 [2] Nolas G S, Cohn J L and Slack G A 1998 *Phys. Rev. B* **58** 164
 [3] Nolas G S, Morelli D T and Tritt T M 1999 *Annu. Rev. Mater. Sin.* **29** 89

- [4] Nolas G S, Slack G A, Morelli D T, Tritt T M and Ehrlich A C 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 4002
 [5] Yang L, Zhang L T and 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

- [6] Yang L , Wu J S and Zhang L T 2004 *Acta Meta . Sin .* **39** 786 (in Chinese) 杨 磊、吴建生、张澜庭 2004 *金属学报* **39** 785]
- [7] Yang L , Wu J S and Zhang L T 2004 *J. Alloys and Comps .* **364** 83
- [8] Yang L , Wu J S and Zhang L T 2004 *Mater . and Design .* **25** 97
- [9] Yang L , Wu J S and Zhang L T 2004 *Chin . Phys . Soc .* **13** 516
- [10] Nolas G S , Takizawa T , Endo T , Sellinschegg H and Johnson D C 2000 *Appl . Phys . Lett .* **77** 52
- [11] Sales B C *et al* 2000 *Phys . Rev . B* **61** 2475
- [12] Tang X F *et al* 2000 *Acta Phys . Sin .* **49** 2196 (in Chinese) 唐新峰等 2000 *物理学报* **49** 2196]
- [13] Tang X F *et al* 2000 *Acta Phys . Sin .* **49** 1120 (in Chinese) 唐新峰等 2000 *物理学报* **49** 1120]
- [14] Chen L , Tang X F , Goto T and Hirai T 2000 *J. Mater . Res .* **15** 2276
- [15] Sales B C *et al* 1997 *Phys . Rev . B* **56** 15081
- [16] Ma L D 1996 *Prog . Phys .* **16** 251 (in Chinese) 马礼敦 1996 *物理学进展* **16** 251]
- [17] Li H C and Guo C L 1996 *Prog . Phys .* **16** 228 (in Chinese) 刘红超、郭常霖 1996 *物理学进展* **16** 228]
- [18] Kisi E H 1994 *Material Forum* **18** 135
- [19] Rietveld H M 1969 *J. Appl . Crystallogr .* **2** 65
- [20] Izumi F and Ikeda T 2000 *Mater . Sci . Forum* **321 – 324** 198

Characterisation of the crystal structure of $\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$ by means of x-ray and electron diffractions^{*}

Xu Min Sheng Wen Gao Zhan Zhao Liang-Lei Jiang Bei Yang Lei Zhang Lan-Ting[†]

(Key Laboratory of the Ministry of Education for High Temperature Materials and Testing , School of Materials Science and Engineering , Shanghai Jiaotong University , Shanghai 200030 , China)

(Received 15 July 2004 ; revised manuscript received 26 November 2004)

Abstract

The crystal structure and its evolution of an n-type $\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$ compound have been characterized by the Rietveld refinement and TEM observation. An interstitial site 0.1980nm in radius has been found in the lattice of the binary Skutterudite compound. Filling this interstitial site by rare earth atom mainly results in a change of lattice coordinates of the Sb atom in the compound. Thermal vibration parameter of the rare earth atom is larger than those of other atoms. The electron diffraction patterns confirm the bcc structure of this compound. The intensities of diffraction from different crystallographic planes correspond well between electron and powder x-ray diffractions.

Keywords : filled skutterudite compound , crystal structure , Rietveld method , electron diffraction

PACC : 6166 , 6150 , 6110F , 6114

^{*} Project supported by National Natural Science Foundation of China (Grant No.59902003) and the Participation in Research Program (PRP) at Shanghai Jiaotong University (Grant No.050305).

[†]E-mail : lantingzh@sjtu.edu.cn