

CoSb₃基 Skutterudite 化合物拉曼光谱研究

彭江英¹, 杨君友², 鲍思前², 陈跃华², 张同俊²

(1. 华中科技大学机械学院机械设计及汽车工程系, 湖北 武汉 430074)

(2. 华中科技大学模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: Skutterudite 材料因具有特殊的晶体结构成为当前最有前途的热电材料之一, 为深入研究填充 Skutterudite 化合物的热传导机制, 对化合物的声子振动模式及置换、填充原子对声子模的影响进行了研究。通过对 CoSb₃, Co_{3.5}Fe_{0.5}Sb₁₂ 的偏振拉曼谱研究, 确认了一个 A_g 模, 且与理论计算吻合较好。对 CoSb₃, Co_{3.5}Fe_{0.5}Sb₁₂ 和 La_{0.6}Co_{3.5}Fe_{0.5}Sb₁₂ 拉曼谱的对比研究表明, 单纯 Fe 置换对拉曼谱影响很小, 而 La 部分填充则使部分拉曼峰明显展宽, 分析认为, 这一现象主要源于填充原子在晶格空隙中的扰动。

关键词: 热电材料; Skutterudite; 拉曼散射

中图分类号: TN304.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2006)S2-272-04

1 前言

由于世界范围内能源危机和环境污染的日益严重, 能够直接实现热能与电能之间能量转换的热电材料近年来又重新成为了材料研究的热点之一, 其中, Skutterudite 材料由于其特殊的晶体结构成为最引人注目的新型热电材料^[1-4]。二元 Skutterudite 化合物分子式为 MX₃ (M: Co, Rh, Ir; X: P, As, Sb), 属 Im 3 空间群。其晶胞由 8 个 MX₃ 分子式单元组成, X 原子组成接近正方形的 X₄ 平面环, 位于由 M 原子构成的立方子晶格中心。单位晶胞中有 6 个相互正交的 X₄ 环, 因而留下两个相对较大的空隙, 每个空隙由 12 个磷族原子包围形成。该结构的特殊之处在于用稀土、碱土及其它异类原子全部或部分占据其晶体结构中的两个空隙可以形成填充类 Skutterudite 化合物。这类化合物趋于表现出异常低的晶格热导率^[5-7]。采用中子或 X 射线衍射进行 Rietveld 结构分析表明, 填充原子具有异常大的热参数 (Atomic Displacement Parameter, ADP)^[8-10], 说明这些填充原子在由 X 原子构成的原子笼中处于“扰动”状态, 进而对声子传播、晶格热导率产生显著影响。由于填充类化合物在保持相对较好的电性能的同时, 获得了很低的晶格热导率, 从而成为很有前途的热电材料之一。因而, 深入研究 Skutterudite 化合物的声子振动模式及填充原子对声子模的影响, 对于阐明其热传导机制, 并进一步

优化热电性能是非常有意义的。

Skutterudite 晶体原胞包含 16 个原子, 因而有最大至 45 个不同的光学声子模, 其中部分为二度或三度简并的。在这些声子模中, 有 7 个红外活性声子模, 8 个拉曼活性声子模^[11]。红外活性声子模包含了金属原子和磷族原子的振动, 而拉曼活性声子模则不包含金属原子, 仅反应了磷族原子的振动模, 且是在晶胞中磷族原子群质心保持不动的情况下, 其相互间的振动模式^[11]。在填充 Skutterudite 化合物中, 填充原子占据了由磷族原子形成的笼状空隙, 并在其中“扰动”, 必然会对周围的 X-X 键产生影响, 因此, 通过分析晶体拉曼散射谱, 可以研究填充元素对声子模的影响。目前关于稀土填充 Skutterudite 化合物的光学性质的相关报道较少, 且多集中在全填充成分, 对置换及填充对拉曼谱的影响研究还未见报道, 而这对于阐明其热传导机制是非常有意义的, 因此, 本实验以 CoSb₃ 基化合物为研究对象, 对其声子模及 Fe 置换、La 部分填充对声子模的影响进行了研究。

2 实验过程

研究成分为 CoSb₃, Co_{3.5}Fe_{0.5}Sb₁₂ 和 La_{0.6}Co_{3.5}Fe_{0.5}Sb₁₂。采用高能球磨-热压成型-等温退火工艺制得 $\phi 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 圆片样品。相分析在 Rigaku D/MAX-RB X 射线衍射仪上进行, 晶粒尺寸由样品断面扫描电镜形貌像 (XL30TMP) 测得。采用阿基米德法获得样品

收稿日期: 2006-01-17

基金项目: 国家重大基础研究支撑项目 (2004CCA03200) 及国家自然科学基金 (50401008) 资助

作者简介: 彭江英, 女, 1969 年生, 博士, 华中科技大学机械学院机械设计及汽车工程系, 湖北 武汉 430074, E-mail: pjy3091@hust.edu.cn.

联系人: 杨君友, 博士, 教授, E-mail: jyfyang@public.wh.hb.cn

密度。

样品表面经抛光、清洗后在 Renishaw: inVia 测试仪上进行拉曼散射实验(室温),进行了水平偏振、垂直偏振和普通模式 3 种测量。采用 632.8 nm He-Ne 激光为激发光源。普通模式扫描次数为 50 次以增加信噪比,光斑直径为 4 μm;水平偏振模式扫描次数为 100 次,光斑直径 10 μm;垂直偏振模式扫描次数为 300 次,光斑直径 10 μm。光谱分辨率为 2 cm⁻¹。理论计算出 Skutterudite 材料的最低频率拉曼模为 $\nu=83 \text{ cm}^{-1}$ [12]。实验中初次测量时测试范围从 50 cm⁻¹ 延伸到数千 cm⁻¹,在 250 cm⁻¹ 以上没有检测到拉曼峰,因此后续实验测量范围为 50 cm⁻¹~250 cm⁻¹。

3 实验结果及分析

测试样品经 X 射线衍射分析均为单相 Skutterudite 结构,图 1 为 La_{0.6}Co_{0.3}Fe_{0.5}Sb₁₂ 试样等温退火后的 XRD 图。由扫描断面形貌像得出晶粒尺寸为 0.5 μm~3 μm。表 1 为样品结构、密度分析结果,可见样品相对密度基本一致,约 81%~85%。

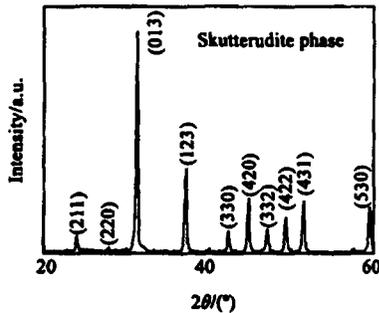


图 1 La_{0.6}Co_{0.3}Fe_{0.5}Sb₁₂ 样品 X 射线衍射图

Fig.1 X-ray diffraction pattern of La_{0.6}Co_{0.3}Fe_{0.5}Sb₁₂ sample

表 1 拉曼谱测试样品成分、晶格常数及密度数据

Table 1 Compositions, lattice parameters and densities of the samples

Composition	Lattice parameter /nm	Theoretical density /g·cm ⁻³	Measured density /g·cm ⁻³
CoSb ₃	0.903 40(3)	7.633	6.533
Co _{0.3} Fe _{0.5} Sb ₁₂	0.904 37(3)	7.555	6.298
La _{0.6} Co _{0.3} Fe _{0.5} Sb ₁₂	0.904 74(3)	7.719	6.296

由群论理论得出,Skutterudite 结构的拉曼活性声子模为 $2A_g+2E_g+4F_g$,其中 A_g 是一度简并的, E_g 是二度简并的, F_g 为三度简并。 A_g 为 Sb₄ 环的呼吸模,若 (o, y, z) 为晶格中 Sb 原子简并坐标,则两个 Sb-Sb 键长分别为 $2za_0$ 和 $(1-2y)a_0$, 其差值为 $[1-2(y+z)]a_0$ 。

若晶体中 $y+z=0.5$,则两个声子模应是简并的,CoSb₃ 中 $y+z=0.495$ [13],因此,应有两个 A_g 声子模,高能量声子模应为较短 Sb-Sb 键的伸缩,低能量声子模则为较长 Sb-Sb 键的伸缩。由群论理论分析可以得出,如定义退偏比 P 为

$$P=I_v/I_h \quad (1)$$

其中 I_v 为垂直于入射光偏振的拉曼散射强度,而 I_h 为平行于入射光偏振的拉曼散射强度。对于随机取向的散射中心,如多晶材料,若晶体结构为立方晶系,则有对应于 A_g 模的 $P=0$,而其它声子模的 $P \neq 0$ 。以此,进行偏振测量可以区别出 A_g 模。

图 2a 和图 2b 分别为 CoSb₃, Co_{0.3}Fe_{0.5}Sb₁₂ 样品偏振测量结果。从图 2 可以清楚地看到,水平偏振谱中对应于 172.6 cm⁻¹ 的谱峰在垂直偏振谱中基本消失,因此,确认其为 A_g 模。同样,Co_{0.3}Fe_{0.5}Sb₁₂ 的 173.7 cm⁻¹ 被确认为 A_g 模。Feldman 等对 CoSb₃ 的拉曼谱进行了理论计算[14](见表 2),计算出的 A_g 模分别为 150 cm⁻¹ 和 179 cm⁻¹。Nolas 等对 CoSb₃ 的偏振测量结果与 Feldman 等的理论计算有一定分歧[15],本实验测得的结果则与其中之一吻合较好,而另一个 A_g 模未检测出来,分析认为可能与其它声子模产生重叠,因此未能反映出来。

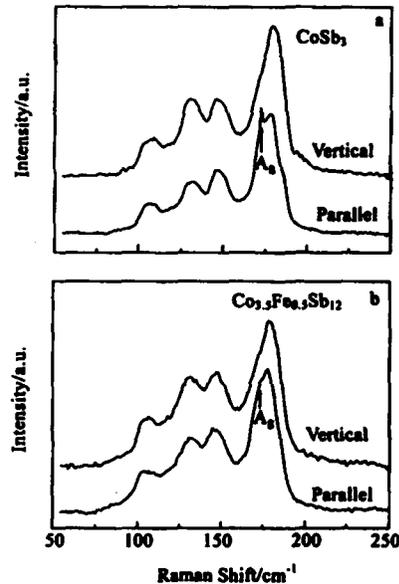


图 2 CoSb₃ 和 Co_{0.3}Fe_{0.5}Sb₁₂ 的水平偏振拉曼谱

Fig.2 Raman-scattering spectra taken with the polarized light parallel and perpendicular to the incident light: (a) CoSb₃ and (b) Co_{0.3}Fe_{0.5}Sb₁₂

图 3 为 CoSb_3 , $\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Sb}_{12}$, $\text{La}_{0.6}\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Sb}_{12}$ 的室温普通模式拉曼谱, 表 2 给出了各样品拉曼谱的峰位, 同时作为参照, 列出了理论计算出来的 CoSb_3 的拉曼谱^[14]。由图可见, 普通模式下检测出了 4 个拉曼峰, 而水平偏振中检测出来的 A_g 模则被其它峰所掩盖。如前所述, 理论预测应有 8 个拉曼峰, 部分拉曼峰未检测出来的原因, 分析认为主要是由于测试样品相对密度不高, 由此导致的背景散射使得噪声增大, 降低了可分辨性。但从表 1 可知, 测试样品具有基本相同的密度, 因此, 仍具有很强的可比性。

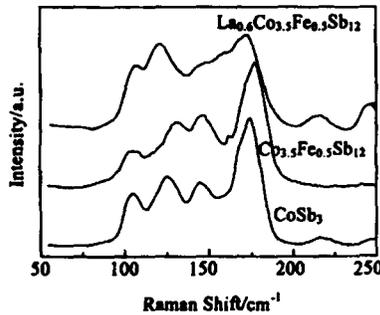


图 3 Skutterudite 化合物室温普通模式拉曼谱

Fig.3 Raman spectra of the Skutterudite samples at room temperature using 632.8 nm excitation

表 2 Skutterudite 化合物拉曼谱峰位及 CoSb_3 理论计算峰位 (σ/cm^{-1})

Table 2 Peak positions of the observed Raman-active phonon modes of the Skutterudites as well as the theoretically calculated modes of CoSb_3

CoSb_3 theory	CoSb_3	$\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Sb}_{12}$	$\text{La}_{0.6}\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Sb}_{12}$
83 (F_2)			
97 (F_2)	106	106	109
139 (E_g)	125	131	122
150 (A_g)	144	148	145(shoulder)
157 (F_2)			
178 (F_2)			
179 (A_g)			
182 (E_g)	175	177	174

由图 3 可见, 加入 Fe 置换元素后, 与 CoSb_3 相比, 拉曼谱峰形变化不大。这与理论分析是一致的。如前所述, 拉曼谱仅反应 Sb 原子的振动模式, 而不能反应金属原子的振动模式, 因此, Fe 在 Co 位置的置换在拉曼谱上没有明显的反映, 说明 Fe 置换对 Sb_4 环的振动声子模影响很小。

从加入填充元素前后的拉曼谱比较可见, 稀土元素部分填充使拉曼散射谱产生了显著的变化。一方面, 加入填充元素后拉曼谱主峰的位置没有产生显著移动, 表明 La 原子在晶格中与 Sb 原子为弱耦合状态, 而另一方面, 填充化合物中与 $\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Sb}_{12}$ 中 148 cm^{-1} , 177 cm^{-1} 相对应的谱峰明显展宽以至于重叠在一起。拉曼谱峰的展宽可以认为是直观地显示了填充原子的“扰动”状态。填充原子处于大于其直径的笼状空隙中, 为弱约束状态, 因而在晶格空隙中产生“扰动”, 与周围 Sb 原子产生波动的键合作用, 导致 Sb_4 环振动声子模振动能量的展宽。分析认为这是峰形展宽的主要原因。此外, 由于填充原子只占据了较少部分空隙, 且其分布应是随机的, 因而会在晶格中产生点缺陷, 引入应变的波动, 也会导致 Sb-Sb 振动声子模能量的展宽。综合起来, 部分填充在晶体中引入的动态和静态的无序, 导致其拉曼谱产生展宽。

此外, 从图 3 中还可发现一个有趣的现象, CoSb_3 , $\text{La}_{0.6}\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Sb}_{12}$ 在 200 cm^{-1} 以上均出现了两个弱而宽的峰, 而 $\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Sb}_{12}$ 中则没有。分析认为这可能与局部的晶体无序有关, 要阐明这一现象, 还需进一步的实验分析。

4 结论

1) 研究了 CoSb_3 基二元、Fe 置换 Skutterudite 化合物的偏振拉曼谱, 通过对退偏比的分析, 确认了其中的一个 A_g 模, 且与理论计算的结果吻合较好。

2) 研究了 CoSb_3 基二元、Fe 置换、La 部分填充 Skutterudite 化合物系列的拉曼散射谱。Fe 置换对拉曼谱影响不大, 说明 Fe 在 Co 位置的置换对 Sb_4 环影响较小。

3) La 部分填充使拉曼谱产生明显变化, 部分峰位明显展宽。峰位展宽主要是由于填充原子在空隙中的“扰动”所致, 此外, 部分填充原子的随机分布也引入了大量点缺陷, 这也是导致峰形展宽的原因之一。

参考文献 References

- [1] Nolas G S, Morelli D T, Tritt T M. *Annu Rev Mater Sci*[J], 1999, 29: 89
- [2] Dosalvo F J. *Science*[J], 1999, 285: 703
- [3] Tritt T M. *Science*[J], 1999, 283: 804
- [4] Cao D, Bridges F, Chealer P et al. *Physical Review B*[J], 2004, 70(9): 094109
- [5] Sales B C, Mandrus D, Chakoumakos B C et al. *Physical Review B*[J], 1997, 56(23): 15081
- [6] Nolas G S, Slack G A, Morelli D T et al. *J Appl Phys*[J], 1996,

- 79: 4002
- [7] Kim S W, Kimura Y, Mishima Y. *Journal of Electronic Materials*[J], 2004, 33(10): 1156
- [8] Braun D J, Jeitschko W. *J Less-Common Met*[J], 1980, 72: 147
- [9] Evers C B, Bonk L, Jeitschko W. *Z Anorg Allg Chem*[J], 1994, 620: 1028
- [10] Morelli D T, Meisner G P. *J Appl Phys*[J], 1995, 77: 3777
- [11] Lutz H D, Kliche G. *Z Anorg Allg Chem*[J], 1981, 480: 105
- [12] Nolas G S, Slack G A, Caillat T *et al.* *J Appl Phys*[J], 1996, 79(5): 2622
- [13] Kjekshus A, Rakke T. *Acta Chem Scand*[J], 1974, A 28: 99
- [14] Feldman J L, Singh D J. *Phys Rev B*[J], 1996, 53: 6273
- [15] Nolas G S, Kendziora C A. *Physical Review B*[J], 1999, 59(9): 6189

Study on Raman Spectra of CoSb₃-Based Skutterudite Compounds

Peng Jiangying¹, Yang Junyou², Bao Siqian², Chen Yuehua², Zhang Tongjun²

(1. School of Mechanical Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

(2. State Key Lab for Plastic Forming Simulation & Dies Tech., Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The Skutterudite family has become one of the most promising thermoelectric materials because of its interesting crystal structure. Raman scattering spectra of the CoSb₃-based Skutterudites were investigated to clarify thermal transport mechanism. An A_g mode was identified through polarization measurements and agreed well with theoretically calculated value. Furthermore, the investigation revealed that only Fe substitution had little effect on the Raman spectra, while La partial filling produced large broadening of the vibrational modes. It is analyzed that this phenomena is mainly due to the "rattling" motion of the filling atom in crystal voids.

Key words: thermoelectric materials; skutterudite; raman scattering spectrum

Biography: Peng Jiangying, Ph. D., School of Mechanical Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, P. R. China, Tel: 0086-27-87543877, E-mail: pjy3091@hust.edu.cn