

Статическое смещение гостевого атома в наполненных скуттерудитах MFe_4Sb_{12} ($M=La, Ca, Na$)

А. А. Гиппиус^{+*1)}, К. С. Охотников⁺, А. В. Шевельков[∇]

⁺ Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

^{*} Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, 119333 Москва, Россия

[∇] Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 18 декабря 2008 г.

После переработки 21 января 2009 г.

Методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) исследованы свойства наполненных скуттерудитов MFe_4Sb_{12} ($M=La, Ca, Na$). Обнаружены две линии на ЯМР-спектре ^{139}La в соединении $LaFe_4Sb_{12}$, а также подструктура у линий ^{121}Sb и ^{123}Sb в ЯКР-спектре $LaFe_4Sb_{12}$ и $CaFe_4Sb_{12}$. Предложена концепция частичного статического смещения гостевых атомов (M) в $LaFe_4Sb_{12}$ и $CaFe_4Sb_{12}$. Проведенные *ab-initio* расчеты подтвердили это предположение, а также показали величину смещения гостевого атома и отсутствие квадрупольного расщепления ЯМР-линии ^{139}La в спектре $LaFe_4Sb_{12}$.

PACS: 71.15.Ap, 76.60.Gv

1. Введение. Возобновление интереса к созданию принципиально новых термоэлектрических материалов связано с разработкой и первичной апробацией новых теоретических концепций [1]. Наибольшее значение среди них имеет идея Слэка о создании вещества, которое может хорошо проводить электричество (как кристаллический проводник) и плохо – тепло (как стекло) [2]. Согласно первоначальной идее, эффективный термоэлектрический материал найдется среди веществ, в которых есть слабо связанные атомы (или молекулы), способные свободно вращаться или колебаться в пределах ограниченного объема – рэтлеры (“rattler”). Такие рэтлеры будут эффективно рассеивать фононы, понижая теплопроводность, но не окажут существенного влияния на электропроводность, которая будет обеспечиваться ковалентно-связанным каркасом с малой полярностью химических связей.

Ярким представителем концепции ФСЭК (фононное стекло – электронный кристалл) является класс химических соединений – наполненные скуттерудиты [3–5]. Название скуттерудит пошло от местности в Норвегии – Скуттеруд, где интенсивно добывался минерал на основе $CoAs_3$. В кристаллической структуре скуттерудита атомы кобальта образуют примитивную кубическую упаковку, а атомы мышьяка, объединяясь в квадраты анионов As_4^{4-} , занимают позиции в шести из восьми октантов. Два октанта в

кристаллической структуре скуттерудита оказываются вакантными, однако существует семейство соединений, в котором эти октанта заселены крупными катионами электроположительных металлов [5, 6] (рис.1). Такие соединения описываются общей формулой MT_4X_{12} , где M – щелочной, щелочноземельный, редкоземельный металл, индий или олово, T – переходный металл 8 или 9-й группы, а X – фосфор, мышьяк или сурьма. За ними закрепилось название “наполненные скуттерудиты” (“filled skutterudites”), а катионы называют “наполнителями” или “гостевыми атомами” (“guest atom”).

В данной работе проведены *ab-initio* расчеты, измерен полный спектр ЯКР Sb в $CaFe_4Sb_{12}$, проанализирована вся совокупность полученных авторами ранее данных ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) экспериментов в $LaFe_4Sb_{12}$ и $NaFe_4Sb_{12}$ [7, 8] и предложена концепция частичного статического смещения гостевого атома в наполненных скуттерудитах $LaFe_4Sb_{12}$ и $CaFe_4Sb_{12}$.

2. Особенности кристаллической структуры наполненных скуттерудитов. Длина ребра каждого октанта в кристаллической структуре наполненных скуттерудитов равна $a/2$ и составляет величину $\approx 4.0 \div 4.7 \text{ \AA}$ для разных соединений. Это достаточно большой размер, чтобы гостевые атомы “чувствовали себя свободно”. О слабой связи гостевых атомов с решеткой свидетельствуют большие параметры теплового атомного смещения при ком-

¹⁾e-mail: gippius@phys.msu.ru

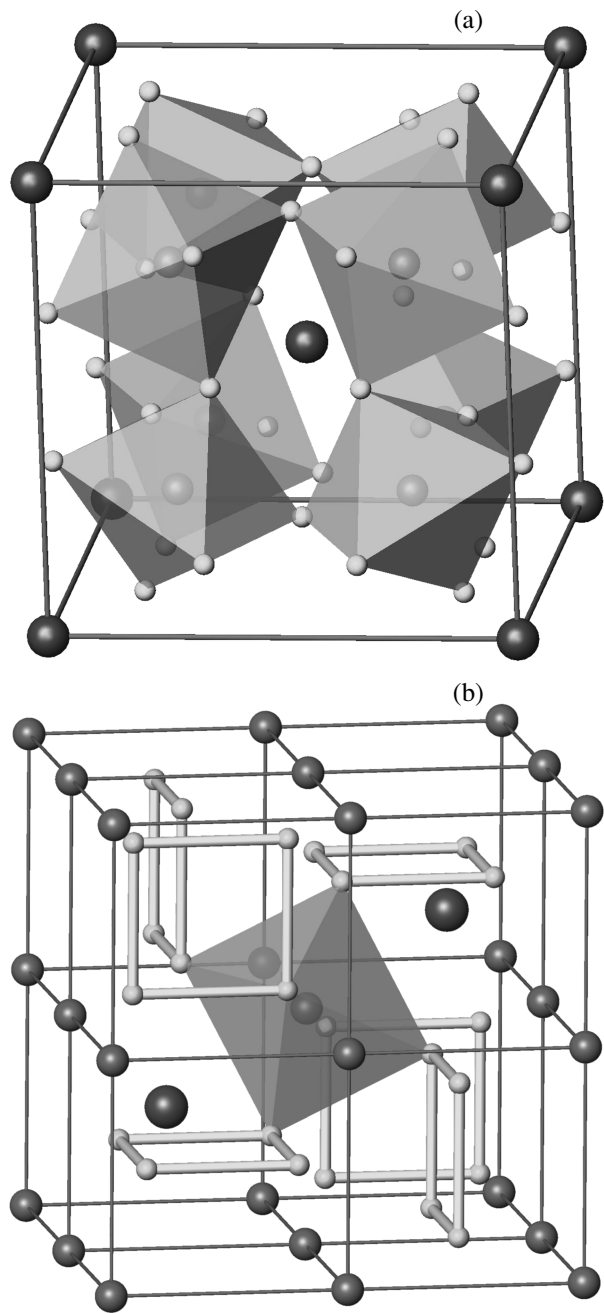


Рис.1. Структура наполненного скуттерудита MT_4X_{12} [5]. Пространственная группа $Im\bar{3}$. М (большие кружки) = лантаноиды, щелочные, щелочноземельные металлы, In, Sn (0, 0, 0), Т (средние кружки) = Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir (0.25, 0.25, 0.25), X (маленькие кружки) = P, As, Sb (≈ 0.35 , ≈ 0.16 , 0)

натной температуре. Этот параметр характеризует среднеквадратичное смещение атомов относительно положения равновесия, связанное с тепловыми колебаниями. Очевидно, что для атомов, слабее связан-

ных с решеткой, параметр атомного смещения будет больше.

Например, для $LaFe_4Sb_{12}$ параметр изотропного теплового смещения атома лантана $B_{La} = 1.30 \text{ \AA}^2$ при комнатной температуре [6]. Для $NaFe_4Sb_{12}$ параметр изотропного смещения Na равен $B_{Na} = 1.74 \text{ \AA}^2$ по данным рентгеновской дифракции и $B_{Na} = 3.24 \text{ \AA}^2$ – по данным дифракции нейтронов при комнатной температуре [9]. Это в 5–10 раз больше, чем такой же параметр у атомов “каркаса” (Fe, Sb) [6, 9], поэтому наполненные скуттерудиты являются хорошими фоновыми стеклами. Действительно, в их кристаллической структуре существуют полости значительного размера ($\approx a/2 \text{ \AA}$), в которых размещаются атомы рэтлеры (“гостевые” атомы). Рассеяние рэтлерами фононов обеспечивает низкую теплопроводность [3–5].

При детальном исследовании дифракции рентгеновских лучей и рассеяния нейтронов в наполненных скуттерудитах был замечен очень интересный факт – параметр атомного смещения ведет себя необычно: при понижении температуры значение данного параметра выходит на константу, отличную от нуля. Появились предположения о статическом смещении гостевого атома из центра [10, 11].

3. Методика эксперимента и образцы. Эксперименты по ЯКР проводились на когерентно-импульсном спектрометре методом интегрирования спинового эха с пошаговым прохождением частотного диапазона. Поликристаллические однофазные образцы $NaFe_4Sb_{12}$ и $CaFe_4Sb_{12}$ были синтезированы и охарактеризованы в соответствии с [9]. Детали синтеза, химические и структурные параметры $LaFe_4Sb_{12}$ описаны в [12]. В результате детального изучения кристаллической структуры синтезированного $LaFe_4Sb_{12}$ было обнаружено до 10% вакансий в позиции гостевого атома (позиция (0,0,0) в пространственной группе $Im\bar{3}$) [13].

4. Спектры ЯМР ^{139}La в $LaFe_4Sb_{12}$. Кроме рентгеноструктурных методов, смещение гостевого атома можно обнаружить ультразвуковыми исследованиями [14], а также методами ядерного резонанса. Для соединений $LaFe_4Sb_{12}$ и $NaFe_4Sb_{12}$ были проведены ЯМР исследования на ядрах ^{139}La и ^{23}Na , соответственно [7], которые однозначно показывают существование двух неэквивалентных позиций ядра ^{139}La в соединении $LaFe_4Sb_{12}$ и одной неэквивалентной позиции ядра ^{23}Na в $NaFe_4Sb_{12}$ (рис.2). На рис.2а показан ЯМР спектр ^{139}La . Из графика видно, что при низкой температуре спектр лантана состоит из двух линий, что соответствует двум неэквивалентным позициям La. Следует отметить, что

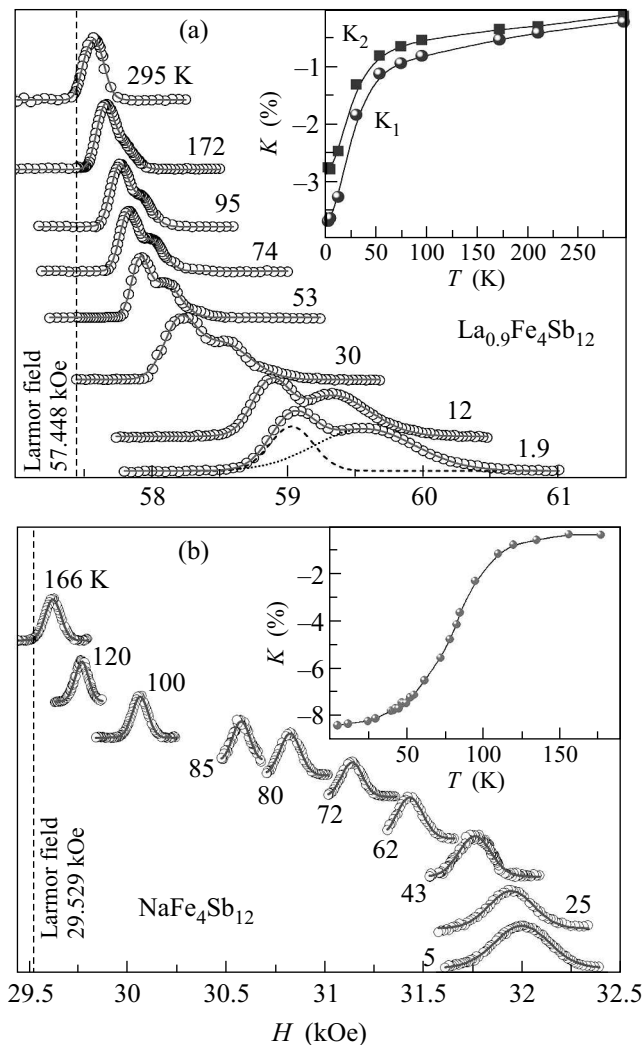


Рис.2. ЯМР спектр ^{139}La в $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ (а) и ^{23}Na в $\text{NaFe}_4\text{Sb}_{12}$ (б) [7]. Кружками показаны экспериментальные данные. Сплошная линия – аппроксимация линий гауссовой функцией (б) или суммой двух гауссовых функций (а). На вставках – график зависимости химического сдвига от температуры, в $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ отдельно для каждой линии

метод ЯМР(ЯКР) является локальным, то есть позволяет регистрировать локальные изменения в кристаллической и электронной структурах ближайшего окружения исследуемого ядра (например, смещение атомов). Причем, в отличие от рентгеноструктурного анализа, для этого не требуется дальнего порядка в смещении атомов. Поскольку характеристическое время измерения ЯМР $10 \div 100$ мкс, существование двух линий ЯМР ^{139}La однозначно свидетельствует о наличии двух неэквивалентных позиций. При повышении температуры линии сближаются и при комнатной температуре становятся практически нераз-

личимыми. Для спектра натрия (рис.2б) наблюдается одна линия с четкой гауссовой структурой во всем измеренном диапазоне температур. Аналогичный эксперимент для $\text{CaFe}_4\text{Sb}_{12}$ невозможен, так как естественное содержание ЯМР-активного ядра ^{43}Ca чрезвычайно низкое – 0.135%.

5. Спектры ЯКР ^{121}Sb и ^{123}Sb в исследуемых соединениях. ЯКР спектр изучаемых скуттерудитов состоит из пяти линий (спектр $\text{CaFe}_4\text{Sb}_{12}$ представлен на рис.3). Три линии (ν_1 , ν_2 , ν_3) от-

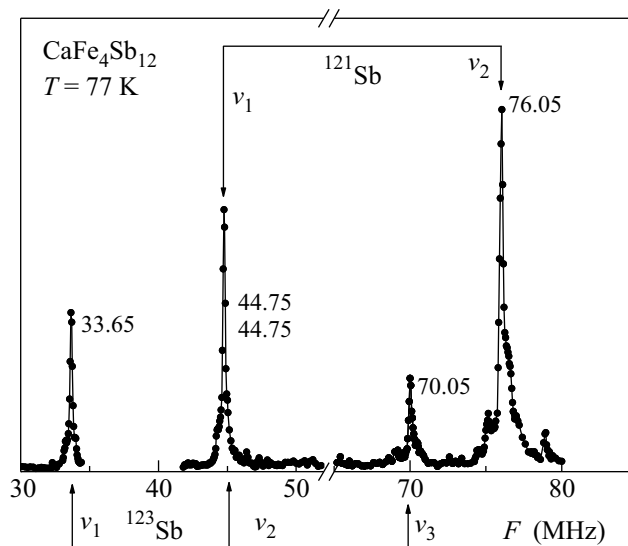


Рис.3. ЯКР спектр ^{121}Sb и ^{123}Sb в $\text{CaFe}_4\text{Sb}_{12}$. Частоты (ν_1 , ν_2 , ν_3) соответствуют переходам $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$, $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$, $\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2$

носятся к переходам ядра ^{123}Sb и две (ν_1 , ν_2) – к переходам ядра ^{121}Sb . Более детальное рассмотрение выявляет существенную разницу в ЯКР спектрах сурьмы у данных скуттерудитов. В то время как в $\text{NaFe}_4\text{Sb}_{12}$ все линии ЯКР сурьмы узкие, в $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ и $\text{CaFe}_4\text{Sb}_{12}$ (рис.4) линии гораздо более широкие и обладают дополнительными особенностями – сателлитной подструктурой, которая лучше всего видна на самом высокочастотном ЯКР переходе ν_2 ядра ^{121}Sb (рис.4).

6. Обсуждение результатов ЯМР и ЯКР. Для объяснения наличия сателлитов у линий ЯКР переходов воспользуемся следующими соображениями: (i) частота квадрупольного перехода зависит от электронного окружения ядра – параметров градиента электрического поля (ГЭП); (ii) для кристаллографически эквивалентных позиций ядра электронное окружение эквивалентно; (iii) в пространственной группе $Im\bar{3}$, характерной для скуттерудитов, имеется только одна кристаллографически неэквивалент-

Изменение симметрии пространственной группы при различных направлениях смещения гостевого атома в наполненных скуттерудитах

Направление смещения	Пространственная группа*	Число позиций Sb	Наполнение позиций
(0,0,0)	204 – $I\bar{m}\bar{3}$	1	12
(0,0,1)	44 – $Imm2$	5	4:2:2:2:2
(1,1,0)	8 – Cm	8	2:2:1:1:1:1:2:2
(1,1,1)	146 – $R\bar{3}$	4	3:3:3:3

* Приведенные данные относятся только к смещению отдельного атома в пределах элементарной ячейки. Поскольку $\approx 50\%$ атомов не смещается, пространственная группа кристалла в целом не меняется.

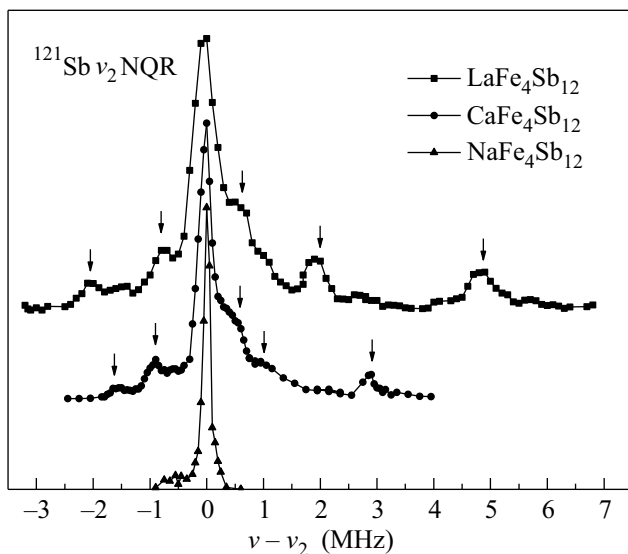


Рис.4. Линии ν_2 ЯКР спектра ^{121}Sb в $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{NaFe}_4\text{Sb}_{12}$ и $\text{CaFe}_4\text{Sb}_{12}$. Для спектра каждого соединения частотная ось сдвинута на значение ν_2 этого соединения. На графике представлена основная линия и стрелки указывают позицию спутных линий

ная позиция сурьмы. Следовательно, в данных соединениях наличие дополнительных линий обусловлено отклонением структуры соединений $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ и $\text{CaFe}_4\text{Sb}_{12}$ от исходной (от пространственной группы $I\bar{m}\bar{3}$).

Причин отклонения симметрии возможны две. Во-первых, наличие вакансий [8]. Однако наличие неупорядоченных вакансий вызывает уширение линий ЯКР (рис.4), без образования подструктуры. Для $\text{CaFe}_4\text{Sb}_{12}$ наличие вакансий не превышает 1–2%, но при этом подструктура линий отчетливо различается. Такая четкая подструктура не может быть вызвана столь малым количеством вакансий. Кроме того, наличие двух позиций La в $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ однозначно показывает ЯМР эксперимент (рис.2). Во-вторых, понижение локальной симметрии соединений за счет смещения положения отдельных атомов. При про-

извольном смещении одного или нескольких атомов пространственная группа в общем случае изменяется.

Рассмотрим смещение гостевого атома относительно позиции (0,0,0). Сдвиг гостевого атома ведет к уменьшению степени симметрии в зависимости от направления сдвига (см. таблицу). Исходя из симметричных соображений, смещение гостевого атома по направлению (1,1,0) и (1,1,1) приводит к образованию восьми и четырех неэквивалентных позиций сурьмы, соответственно, что должно отвечать восьми или четырем особенностям на подструктуре ЯКР линии (рис.4). Это противоречит экспериментальным данным. Только смещение вдоль направления (0,0,1) разбивает одну неэквивалентную позицию сурьмы на пять, при этом количество атомов в этих позициях находится в пропорции 1:1:2:1:1, что согласуется с экспериментальными данными по количеству и интенсивности линий подструктуры спектра ЯКР ^{121}Sb ν_2 (рис.4). Заметим, что направления (0,0,1), (0,1,0) и (0,0,1) физически эквивалентны, и смещение может осуществляться в 6 разных позиций. Такое смещение, реализованное согласованным образом для всех гостевых атомов, привело бы к образованию сверхструктуры (таблица). Однако ни рентгенофазовый, ни рентгеноструктурный анализы [6, 7, 12] не выявили отклонения от пространственной группы $I\bar{m}\bar{3}$. Следовательно, происходит локальное искажение структуры, связанное со статическим выходом части гостевых атомов из позиции (0,0,0) вдоль одного из шести эквивалентных направлений типа (0,0,1). Заметим, что интенсивность двух линий ЯМР ^{139}La при 5 К (рис.2а) приблизительно одинакова, а также интегральная интенсивность основной линии ^{121}Sb ν_2 примерно равна интегральной интенсивности спутной подструктуры в $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ и $\text{CaFe}_4\text{Sb}_{12}$. Это свидетельствует о том, что приблизительно половина атомов La(Ca) находятся в смещенной позиции.

7. Ab-initio расчеты смещения гостевого атома. С целью дальнейшей проверки и разви-

тия данной гипотезы были проведены *ab-initio* DFT-LAPW расчеты частот ЯКР сурьмы в пакете Wien2k [15]. Градиент электрического поля рассчитывался методами, описанными в [16]. Расчет частот спектра ЯКР сурьмы для исходной пространственной группы ($Im\bar{3}$) дает хорошее согласие экспериментальных и рассчитанных параметров ГЭП, для $NaFe_4Sb_{12}$ — в пределах 5%, для $CaFe_4Sb_{12}$ и $LaFe_4Sb_{12}$ — 10%. Следующим этапом были проведены расчеты частот ЯКР сурьмы для различных смещений La и Ca вдоль направления (0,0,1). Результаты расчетов и их сопоставления с экспериментальными данными приведены на рис.5. По оси абсцисс отложено смеще-

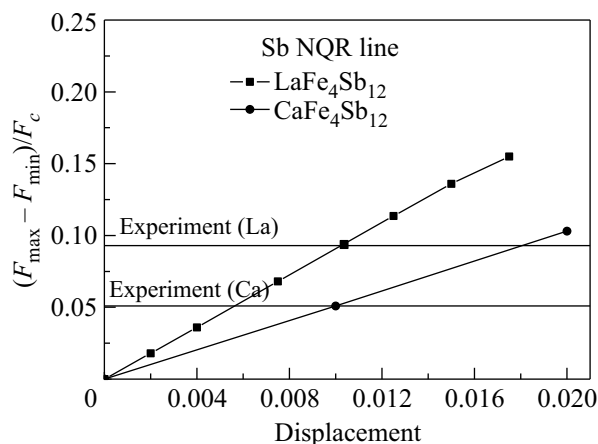


Рис.5. Расчет частот сателлитных линий ν_2 ^{121}Sb в зависимости от величины смещения гостевого атома и сравнение с экспериментальными данными. По оси X — смещение гостевого атома в единицах параметра решетки. F_{max} и F_{min} — максимальная и минимальная частоты линий подструктуры. F_c — частота центральной линии

ние гостевого атома в единицах параметра решетки, по оси ординат — “размах” подструктуры, то есть нормированная на частоту центральной ЯКР-линии разность частот высокочастотной и низкочастотной линий подструктуры. Как видно из рисунка, рассчитанная относительная ширина сателлитной подструктуры ЯКР сурьмы практически линейно пропорциональна расстоянию смещения гостевого атома. Пересечение с величинами экспериментальных данных (горизонтальные линии) происходит при смещениях гостевых атомов на ≈ 0.01 параметра кристаллической решетки для $LaFe_4Sb_{12}$ и $CaFe_4Sb_{12}$. Это означает, что смещение гостевого атома La приблизительно равно 0.1 \AA . Это смещение близко по значению к параметру температурного смещения, описанного в литературе [6]. Следует отметить, что тепловое смещение атома La в центре каркаса сурьмы описыва-

ется сферическим распределением по соображениям симметрии в пространственной группе $Im\bar{3}$.

Остается вопрос, каково значение ГЭП на смещенном ядре La и почему не наблюдается квадрупольное расщепление ЯМР-линии ^{139}La в соответствующих экспериментах [7]. Выполненные расчеты показывают, что для смещения La на $0.01a$ значение ГЭП в позиции La составляет $\approx 0.006 \cdot 10^{21} \text{ В/м}^2$ и параметр асимметрии 0.889. В этом случае самый высокочастотный ЯКР-переход $\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ (линия ν_3) ядра ^{139}La имеет частоту 6 кГц, что соответствует 8 Э на спектре ЯМР (рис.2) и, следовательно, не приводит к видимому квадрупольному расщеплению ЯМР-линии La.

8. Заключение. Проведено подробное сравнительное исследование структурных свойств трех соединений семейства скуттерудитов $NaFe_4Sb_{12}$, $LaFe_4Sb_{12}$ и $CaFe_4Sb_{12}$ с помощью экспериментальной ЯМР- и ЯКР-спектроскопии, а также *ab-initio* теоретических расчетов структурных параметров. Наличие дополнительных особенностей спектра ЯКР сурьмы в соединениях $LaFe_4Sb_{12}$ и $CaFe_4Sb_{12}$ свидетельствует о смещении части ($\approx 50\%$) гостевых атомов из центральной позиции. Методом теоретических *ab-initio* расчетов было определено направление (0,0,1) и величина (0.1 \AA) смещения атома La и Ca, а также объяснено отсутствие квадрупольного расщепления на ЯМР-спектре ^{139}La .

Авторы признательны М. Баеницу и Ю. Гриню за плодотворные обсуждения и Е. Н. Морозовой за помощь в проведении эксперимента. А.А.Г. признателен Фонду содействия отечественной науке. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 07-03-00435).

1. А. В. Шевельков, Успехи химии **77**, 3 (2008).
2. G. A. Slack, in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, Ed. D. M. Rowe, CRC Press, 1995.
3. G. A. Slack and V. G. Tsoukala, *J. Appl. Phys.* **76**, 1665 (1994).
4. B. C. Sales, D. Mandrus, and R. K. Williams, *Science* **272**, 1325 (1996).
5. B. C. Sales, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, 2003.
6. D. J. Braun and W. Jeitschko, *J. Less. Common Met.* **72**, 147 (1980).
7. A. Gippius, M. Baenitz, E. Morozova et al., *J. Magn. Magn. Matter* **300**, e403 (2006).
8. A. A. Gippius, E. N. Morozova, M. Baenitz et al., *Physica B* **378–380**, 239 (2006).
9. A. Leithe-Jasper, W. Schnelle, H. Rosner et al., *Phys. Rev. B* **70**, 214418 (2004).

10. Bryan C. Chakoumakos and Brian C. Sales, *Acta Cryst. B* **55**, 341 (1999).
11. D. Cao, F. Bridges, S. Bushart et al., *Phys. Rev. B* **67**, 180511 (2003).
12. L. Chapon, D. Ravot, and J. C. Tedenac, *J. Alloys Compounds* **282**, 58 (1999).
13. R. Viennois, D. Ravot, F. Terki et al., *J. Magn. Magn. Matter* **272–276**, e113 (2004).
14. Y. Yasumoto, A. Yamaguchi, T. Yanagisawa et al., *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. A* **77**, 242 (2008).
15. P. Blaha, K. Schwarz, and G. K. H. Madsen, *WIEN2k. An Augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties*, Tech. Univ. Wien, Wien, 2001.
16. K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **42**, 2051 (1990).