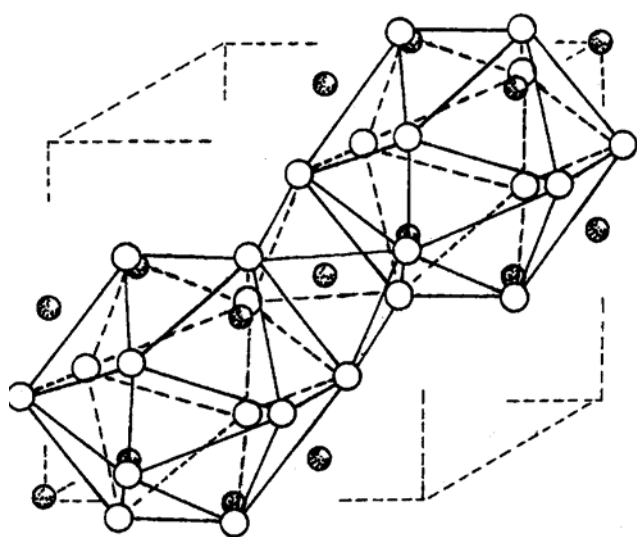


РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОРДЕНА ЛЕНИНА СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Л.В. КИРЕНСКОГО

Препринт № 833 Ф

Кристаллохимия и прогноз соединений со структурой типа скуттерудита

Б.В. Безносиков
К.С. Александров



Красноярск
2005

Приводятся результаты кристаллохимического анализа структур, подобных типу скуттерудита, в составах: BX_3 , AB_4X_{12} , $AB'_3B_4O_{12}$ (A, B – металлы, X = P, As, Sb, O). Определены вероятные области образования структур, которые показывают, что можно синтезировать более 270 новых соединений составов AB_4X_{12} .

Материал препринта представлен и в электронной версии публикаций Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН на сайте <http://www.kirensky.ru> в разделе «препринты».

О г л а в л е н и е

	Стр.
1. Предисловие	3
2. Введение	3
3. Анализ структур	4
4. Определение областей образования структур AB_4X_{12}	16
5. Составы $AB'_3B_4X_{12}$	25
6. Заключение	28
7. Список литературы	30

Работа выполнена в лаборатории кристаллофизики Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН в рамках программы Президиума РАН № 9.1 и интеграционного проекта СО РАН № 88, при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям, грант РИ 112/001/041.

1. Предисловие

Рисунки кристаллических структур, как художественные образы, иногда оставляют яркие впечатления. Так произошло для одного из авторов с изображением структуры минерала скуттерудита CoAs_3 , приведённым в [1]. Потом встретилась работа [2], где сообщалось, что структура ReO_3 под давлением перестраивается в скуттерудитовую. Оказалось, что и структуру типа перовскита тоже можно реконструировать в скуттерудитоподобную. Такой эксперимент осуществлён пока на ограниченном числе кристаллов: $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ [3, 4], $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [5-9], $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [10]. В последние десятилетия интерес к этим кристаллам подтверждается многими публикациями: [11-38]. А поскольку к перовскитоподобным кристаллам авторы давно равнодушны [39-41], то всё это и побудило провести кристаллохимический анализ скуттерудитовых структур в надежде, что физические свойства таких веществ будут тоже интересными.

2. Введение

Родоначальницей структуры перовскита считается кристаллическая решётка типа ReO_3 (рис. 1, а), основанная на каркасе из октаэдров ReO_6 , соединённых вершинами (пространственная группа $Pm\bar{3}m$, $Z = 1$, Z – число формульных единиц в элементарной ячейке структуры). При заполнении пустоты между октаэдрами крупными атомами реализуется структура типа перовскита (CaTiO_3) с той же пространственной группой (рис. 1, б).

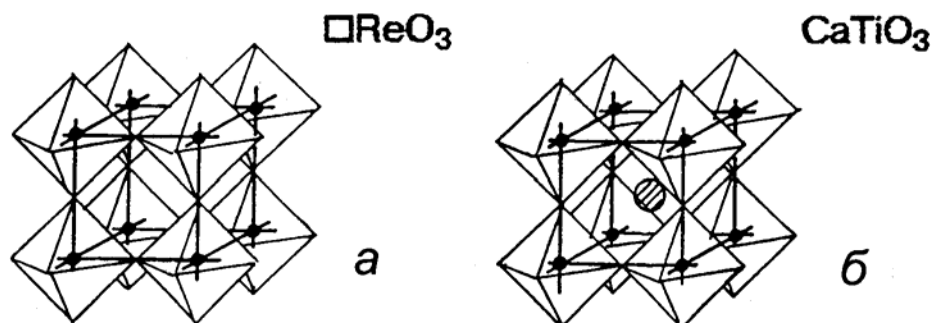


Рис. 1. Структуры типов: ReO_3 (а) и перовскита (б).

Скуттерудиты – это самостоятельная ветвь перовскитоподобных структур. И прародителем их тоже можно считать структуру типа ReO_3 . Под воздействием давления структура в ReO_3 переходит в тип скуттерудита с пространственной группой $Im\bar{3}$, $Z = 8$, в которой октаэдры повернуты относительно всех трёх прежних осей структуры ReO_3 . На сохранении трёхмерного каркаса этих структурных элементов и основан вывод о родстве структурных типов ReO_3 и скуттерудита.

Цель данной работы: кристаллохимический анализ структур типа скуттерудита и оценка возможности синтеза новых соединений.

3. Анализ структур

Скуттерудит, это минерал основного состава CoAs_3 , может содержать примеси никеля и железа. Назван по местности, где впервые был найден (Скуттеруде, южная Норвегия). Минерал образуется в высокотемпературных гидротермальных условиях. *Твёрдость по шкале Мооса 6. Плотность. 6,8.* [42].

К группе скуттерудита относятся такие минералы как *смальтин* CoAs_3 (смальта – синяя кобальтовая краска), *хлоантит* NiAs_3 (греч. «хлэантэс» – зеленеющий).

Соединения элементов P, As, Sb, Bi с многими металлами по типу химических связей являются переходными от ионных к металлическим решёткам. Их металлический характер выражен тем сильнее, чем больше порядковые номера металлических элементов [43].

Фосфиды переходных металлов, а также фосфиды лантанидов и актинидов по физическим свойствам близки либо к полупроводникам, либо к металлам. В химическом отношении фосфиды переходных металлов относительно устойчивы, причём их химическая стойкость понижается с уменьшением содержания в них фосфора. Многие фосфиды используются в качестве полупроводниковых материалов, рабочих тел квантовых генераторов; фосфиды никеля – для создания износостойких покрытий на деталях машин [44].

Общую формулу структур типа скуттерудита можно представить в виде $\square^{XII}\text{B}_4\square_3^{\text{VI}}\text{X}_{12}$, где знак \square обозначает вакансию, а надстрочный индекс – координационное число.

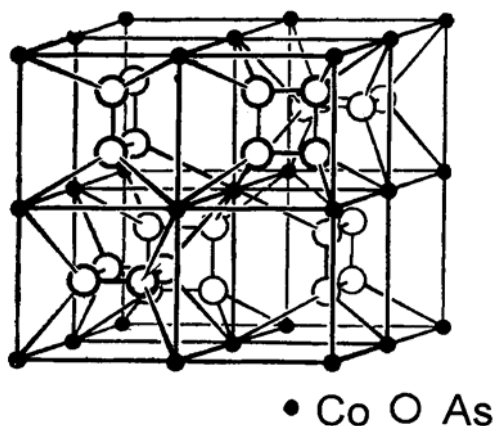


Рис. 2. Структурный тип CoAs_3 .
На рисунке начало координат совмещено с центром тяжести одного из атомов кобальта.

Ячейка скуттерудита кубическая (рис. 2), $a = 8,189 \text{ \AA}$. Пространственная группа $Im\bar{3}$. При формуле CoAs_3 в элементарной ячейке со-

держится восемь формульных единиц ($Z = 8$), при $\text{Co}_4(\text{As}_4)_3$ $Z = 2$. Положения атомов: Co 8 (c); As 24 (g) $y/b = 0,35$; $z/c = 0,15$ [1].

Внутри шести (из восьми) октантов элементарной ячейки размещены квадраты из атомов As, ориентированные в трёх взаимно перпендикулярных плоскостях. Каждый атом Co окружён шестью атомами As; атом As – четырьмя кобальтами [1]. Структурные характеристики известных нам скуттерудитов представлены в табл. 1. В определителе минералов [42] сообщается, что атомы мышьяка в структуре скуттерудита образуют группы As_4 . Атомы кобальта расположены по узлам примитивной кубической ячейки, а два октанта кристаллической решётки оказываются пустыми.

В рассматриваемых структурах такие пустоты не являются структурными дефектами, – это вакантные позиции, т.е. пустые атомные полиэдры, которые при изменении химического состава кристаллов могут быть заполнены атомами другого сорта.

И это подтверждено результатами исследования физических свойств кристаллов с частично или полностью заполненными вакансиями и координационными формулами $A_2^{XII}B_4^{VI}C_3^{IV}X_{12}$, где A, B, C – металлы (или катионы), X = P, As, Sb, O, называемые *заполненными скуттерудитами*.

Структуру скуттерудита принято изображать в виде, представленном на рис. 2, при этом искусственно уменьшают размеры атомных квадратов, расположенных в шести октантах элементарной ячейки.

Этот приём оправдан с точки зрения визуального представления структуры, т.к. при изображении её в пространственной проек-

ции (рис. 3, а) ряд атомов накладываются друг на друга. На рис. 3 приведена элементарная ячейка структуры скуттерудита, построенная по координатам атомов.

Таблица 1.

Соединения VX_3 со структурой типа скуттерудита ($Im\bar{3}$, $Z = 8$)

Соединение	Литература	a , Å	Плотность (г/см ³)
CoAs ₃	[45]	8,204	6,825
CoP ₃	[45]	7,707	4,405
CoSb ₃	[45]	9,041	7,625
CoSb ₃	[21]	9,0368	
IrAs ₃	[45,47]	8,4691	9,03`
IrP ₃	[48, 49]	8,0151	
IrSb ₃	[47, 50]	9,2495	9,26
IrSb ₃	[45]	9,249	9,358
Ni,Co,Fe)*As ₃	[45]	8,303	6,577
NiP ₃	[48]	7,819	
RhAs ₃	[45]	8,44	7,240
RhAs ₃	[48]	8,453	
RhP ₃	[45]	7,988	5,104
RhP ₃	[48, 51]	7,995	
RhSb ₃	[45, 50]	9,229	7,912

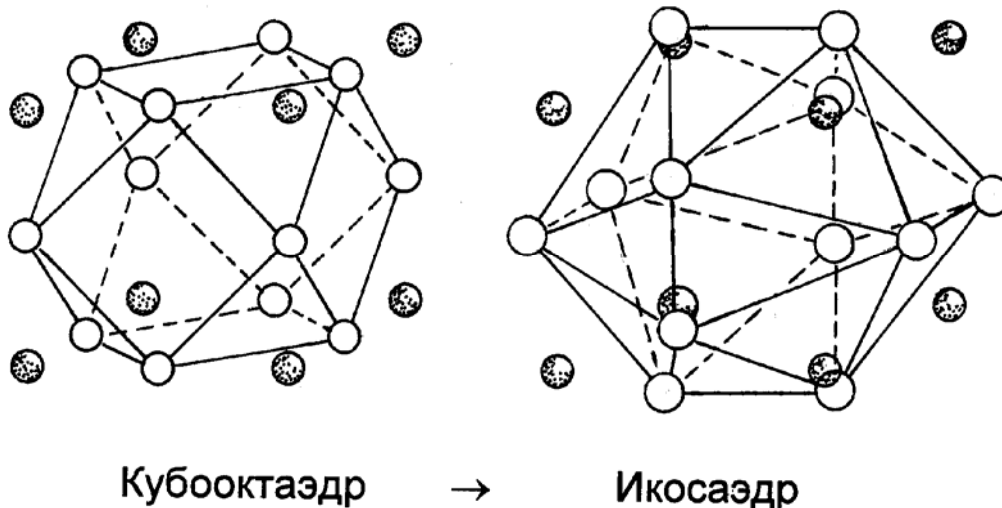
- Содержание металлов: Ni = 83%, Co = 13%, Fe = 4%.

Окружение кобальта октаэдрическое. Все шесть расстояний Co–As одинаковы и равны 2,334 Å. Расстояния As–As в «квадрате» немного различаются (2,573 и 2,459 Å). Представленные длины связей хорошо согласуются с суммами атомных радиусов с поправкой на координационное число [53].

Связи в атомных октаэдрах и в квадратах умеренно сжаты. Следовательно структуру скуттерудита можно представить в виде трёхмерного октаэдрического построения, рис. 4, что и позволяет

считать её родственной структурам типа ReO_3 и перовскита (CaTiO_3). Различие между CoAs_3 и ReO_3 (если не учитывать повороты октаэдров) заключается в типе полиэдра, расположенного между октаэдрами (рис. 3, в).

В ReO_3 пространство между восемью октаэдрами можно представить кубооктаэдром. В ReO_3 ($Z = 1$) под высоким давлением структура переходит в тип скуттерудита ($Z = 8$). Октаэдры поворачиваются и шесть пустых кубооктаэдров в ячейке новой структуры оказываются занятыми атомными квадратами, а два кубооктаэдра, расположенные на одной из пространственных диагоналей ячейки перестраиваются в икосаэдры. Координационное число вакантной позиции остаётся двенадцатикратным и длины «связей» почти не меняются.



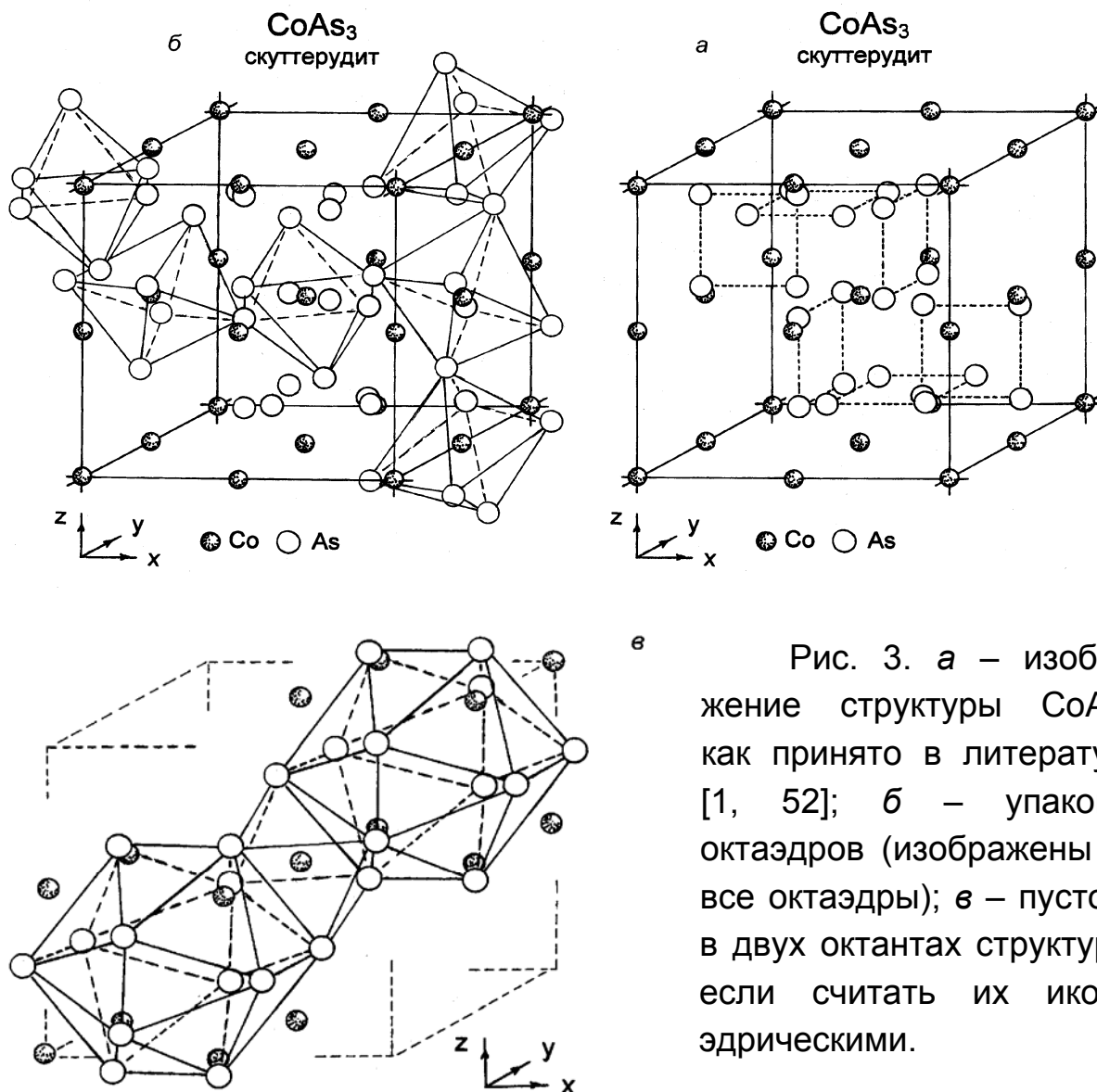


Рис. 3. а – изображение структуры CoAs₃, как принято в литературе [1, 52]; б – упаковка октаэдров (изображены не все октаэдры); в – пустоты в двух октантах структуры, если считать их икосаэдрическими.

Симметрия структуры нагляднее выявляется в ортогональных проекциях, а не в пространственных. Попытка показать расположение октаэдров вокруг «икосаэдра» в пространственном варианте не привела авторов к положительному результату.

Поэтому на рис. 4 структура CoAs₃ изображена в виде двух проекций октаэдрических слоёв. Накладывая друг на друга такие слои с $z = 0; 1/2; 1$, можно представить трёхмерный каркас октаэдров в структуре CoAs₃.

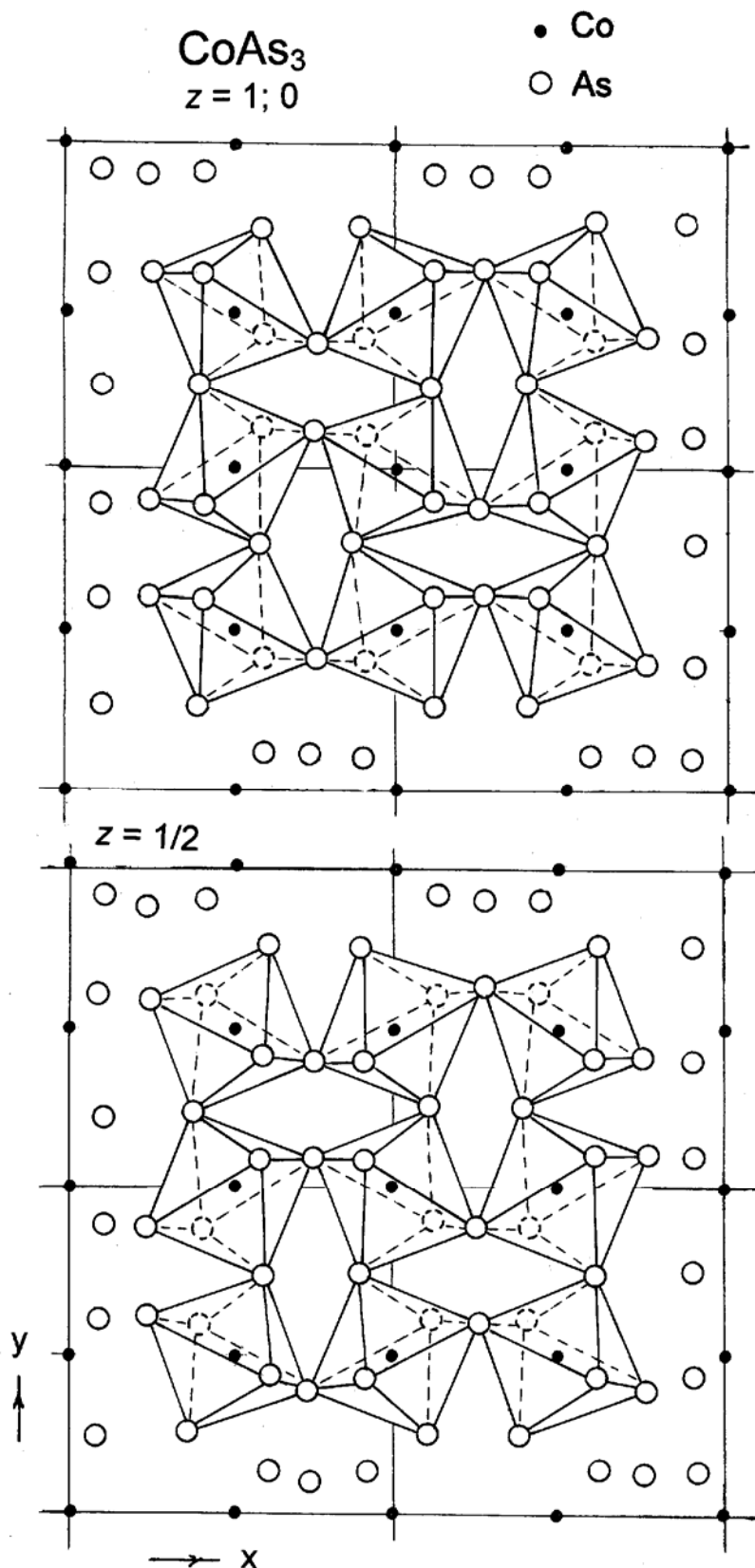


Рис. 4. Структура CoAs₃, представленная в виде двух октаэдрических слоёв (изображено 4 ячейки)

Для наглядности на рис. 4. выделены только те октаэдры, которые полностью расположены в пределах этих четырёх ячеек.

В табл. 2 приведены формулы, определяющие координаты атомов в скуттерудитовых структурах. Номера атомов на рис. 6 и 7 соответствуют этой таблице. Позиции № 1 – 8 бывают заняты атомами только в заполненных скуттерудитах (см. далее).

Таблица 2.

Относительные координаты атомов в структурах типа скуттерудита с пространственной группой $Im\bar{3}$, ($AB_4C_3X_{12}$, $Z = 2$; BX_3 , $Z = 8$)
(Начало координат атомов совмещено с центром тяжести атома В
($1/4, 1/4, 1/4$); $y = y_x/b$, $z = z_x/c$)

Атом	№	x/a	y/b	z/c
A^{XII} (2a)	1	3/4	3/4	3/4
	2	1/4	1/4	1/4
C^{IV} (6b)	3	1/4	3/4	1/4
	4	3/4	1/4	1/4
	5	1/4	1/4	3/4
	6	3/4	1/4	3/4
	7	1/4	3/4	3/4
	8	3/4	3/4	1/4
B^{VI} (8c)	9	0	0	0
	10	0	1/2	1/2
	11	1/2	0	1/2
	12	1/2	1/2	0
	13	1/2	1/2	1/2
	14	1/2	0	0
	15	0	1/2	0
	16	0	0	1/2

Атом	№	x/a	y/b	z/c
X (24g)	17	3/4	$y-1/4$	$z+3/4$
	18	$z+3/4$	3/4	$y-1/4$
	19	$y-1/4$	$z+3/4$	3/4
	20	3/4	$(3/4)-y$	$(3/4)-z$
	21	$(3/4)-z$	3/4	$(3/4)-y$
	22	$(3/4)-y$	$(3/4)-z$	3/4
	23	3/4	$y-1/4$	$(3/4)-z$
	24	$(3/4)-z$	3/4	$y-1/4$
	25	$y-1/4$	$(3/4)-z$	3/4
	26	3/4	$(3/4)-y$	$z+3/4$
	27	$z+3/4$	3/4	$(3/4)-y$
	28	$(3/4)-y$	$z+3/4$	3/4
X (24g)	29	1/4	$y+1/4$	$z+1/4$
	30	$z+1/4$	1/4	$y+1/4$
	31	$y+1/4$	$z+1/4$	1/4
	32	1/4	$1,25-y$	$(1/4)-z$
	33	$(1/4)-z$	1/4	$1,25-y$
	34	$1,25-y$	$(1/4)-z$	1/4
	35	1/4	$y+1/4$	$(1/4)-z$
	36	$(1/4)-z$	1/4	$y+1/4$
	37	$y+1/4$	$(1/4)-z$	1/4
	38	1/4	$1,25-y$	$z+1/4$
	39	$z+1/4$	1/4	$1,25-y$
	40	$1,25-y$	$z+1/4$	1/4

Перестройка структуры VX_3 типа ReO_3 в скуттерудит, происходящая под гидростатическим давлением, рассматривалась ранее [52]. На рис. 5 представлено такое преобразование, предложенное в работе [15]. Из рисунка видно, что часть атомов X, расположенных на рёбрах структуры VX_3 , смещаются внутрь кубооктаэдрических пустот, образуя квадратные группировки. Но на этом рисунке нет схемы образования икосаэдрических пустот в скуттерудите. Эта схема приведена на рис. 6 и 7.

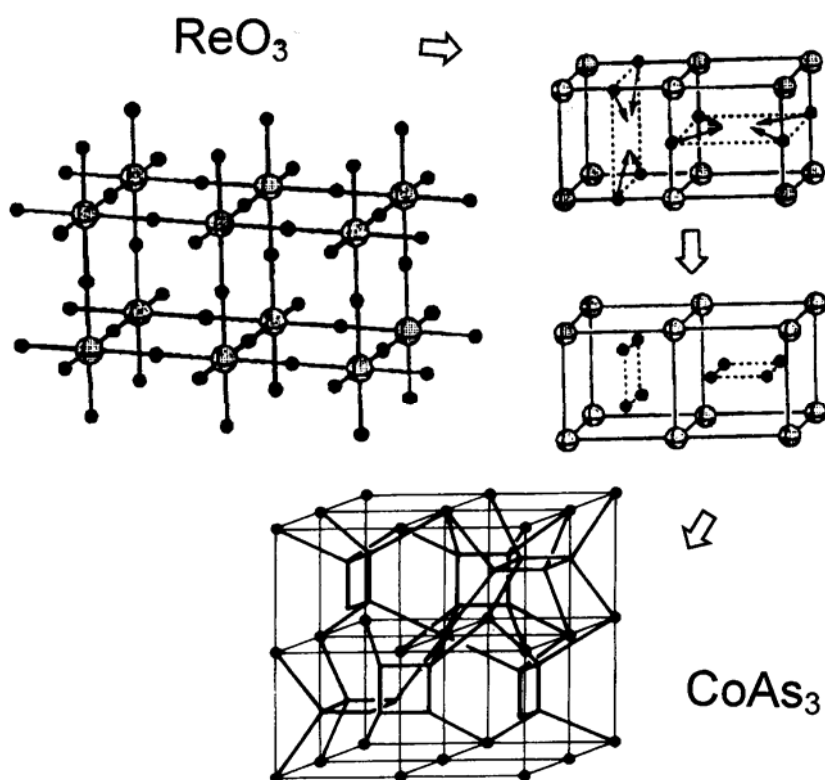


Рис. 5.
Схема
формирования
анионного
квадрата в
структуре ReO_3
под
воздействием
высокого
давления

На рис. 6 и 7 представлены схемы формирования икосаэдрической пустоты восемью октаэдрами. Штриховкой выделены грани октаэдров, формирующие вакансию.

CoAs₃
скуттерудит

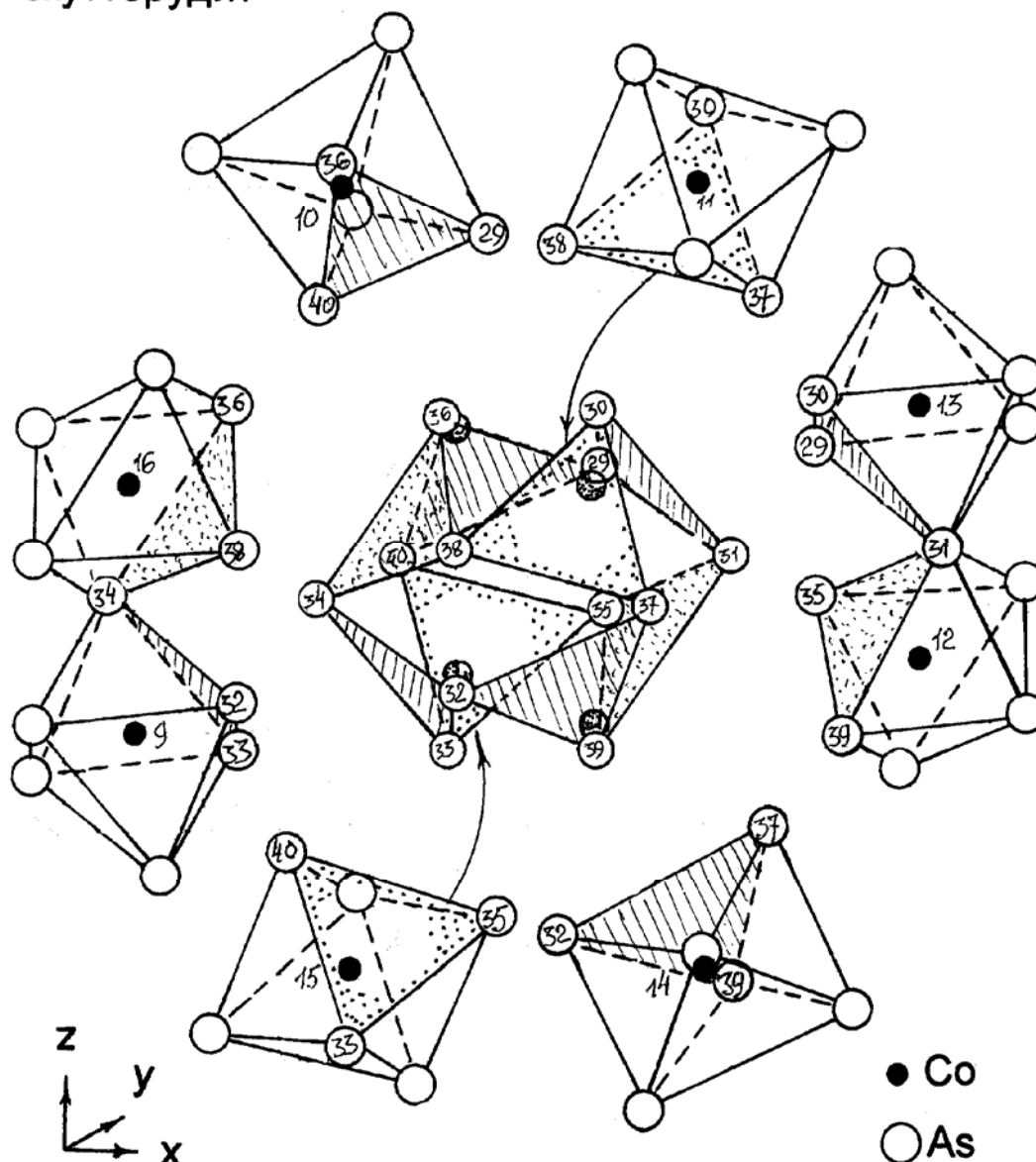


Рис. 6. Схема формирования «икосаэдрического пространства» между восемью октаэдрами в структуре типа CoAs₃. На центральном фрагменте выделены только те грани, которые принадлежат октаэдрам.

Икосаэдрический фрагмент напоминает шарнирную конструкцию. Такое впечатление, что этот узел структуры может легко изменить свои размеры при внедрении крупного атома и приспособится к новым условиям существования. В структурах икосаэдрические полости могут быть заполнены частично. Такой способностью они напоминают фазы внедрения.

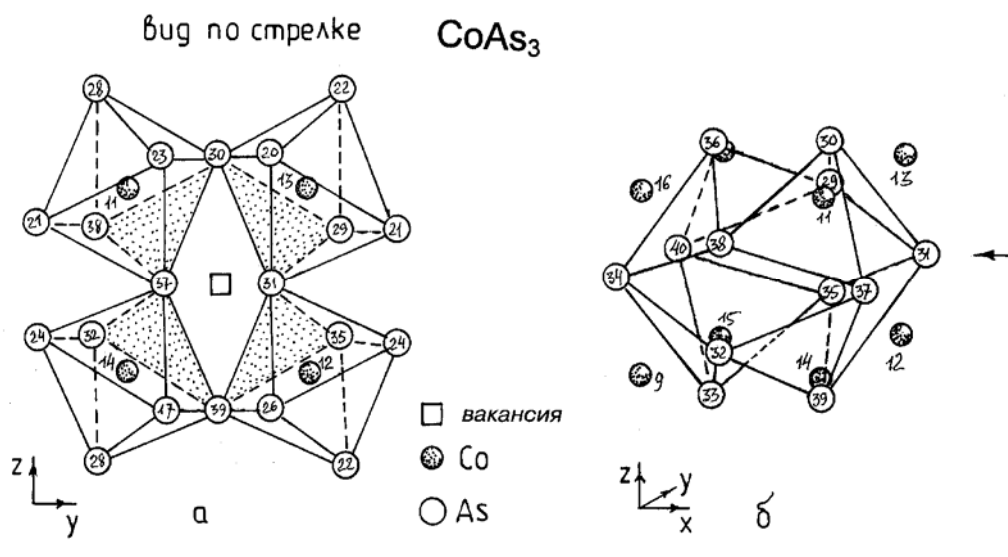


Рис. 7. Расположение октаэдров (а) и атомов (б), формирующих икосаэдрическую пустоту, в структуре CoAs_3 .

В структуре CoAs_3 [54] длины связей между центральным атомом и шестью его соседями, формирующими октаэдр, одинаковы – 2,334 Å. А боковые грани являются равнобедренными треугольниками со сторонами 3,452 и 3,141 Å. Таким образом, в структурах типа скуттерудита при кубической симметрии кристаллической решётки, октаэдры не являются правильными. Правильными остаются только две грани октаэдра: (20-21-22) и (29-30-31). Шесть рёбер укорочены (22-29; 22-30; 20-31; 21-31; 21-29; 20-30).

Подобная закономерность наблюдается и в икосаэдрической пустоте. Длины всех 12 связей $\square-X$ в икосаэдре одинаковы и для CoAs_3 равны 3,070 Å. Радиус вакансии составляет 1,590 Å.

Расстояния же между атомами As различны, но центры атомов располагаются на шаровой поверхности.

Перестроение структуры в ReO_3 под воздействием высокого давления на этом не заканчивается. С увеличением давления кристаллическая решётка становится гексагональной, см табл. 3.

Таблица 3.

Изменения, происходящие в структуре ReO_3 под высоким давлением.

Условия	Простр. группа	Ячейка	$V_{\text{яч}}/Z$ (\AA^3)	Коэфф. упаковки (%)	Плотность (г/см^3)
Норм. условия [45]	$Pm\bar{3}m$	$a = 3,748 \text{ \AA}$, $Z = 1$	52,650	66,8	7,387
$p = 0,52 \text{ ГПа}$, 300 К [2]	$Im\bar{3}$	$a = 7,41 \text{ \AA}$, $Z = 8$	50,859	69,2	7,66
$p = 9 \text{ ГПа}$, 573 К, 30 мин. (Фаза II) [45, 55]	Гексаг.	$a = 10,72 \text{ \AA}$ $c = 9,735 \text{ \AA}$, $Z = 20$	48,441	72,6	7,85
$p = 9 \text{ ГПа}$, 803 К, (Фаза III), тип Fe_3N [45, 64]	$R\bar{6}_322$	$a = 4,848 \text{ \AA}$, $c = 4,480 \text{ \AA}$, $Z = 2$	45,593	77,2	8,530
$p > 12,5 \text{ ГПа}$ (до 29,2 ГПа) тип VF_3 [55]	$R\bar{3}c$	$a = 4,588 \text{ \AA}$, $c = 12,95 \text{ \AA}$, $Z = 6$	39,344	89,4	9,884

Если считать что изменения в структуре происходят за счёт ликвидации пустот, а размеры ионов не меняются, то под высоким давлением в ReO_3 коэффициент упаковки (отношение объёма ионов к объёму элементарной ячейки) возрастает от 66,8 % до 89,4 %. Плотность при этом увеличивается на 34 %.

Плотнейшая упаковка из шаров одинакового радиуса характеризуется коэффициентом упаковки 74,05 %.

Таким образом, при фазовом переходе под давлением в ReO_3 расстояния между катионами сокращаются (см. табл 4). Уменьшается объём, приходящийся на одну формульную единицу. Угол O-Re-O уменьшается на 15 градусов, т.к. октаэдры поворачиваются.

Структура в ReO_3 под давлением перестроилась, октаэдры ReO_6 практически не изменили расстояний Re – O. При фазовых переходах система использовала «свои внутренние резервы».

Таблица 4

Параметры фаз в ReO_3 при переходе в скуттерудитовую структуру

Исходная структура ReO_3 [45]	ReO_3 – ФВД* (1,5 ГПа, 300 К) [2]
Расстояние $l_{\text{Re-O}} = 1,874 \text{ \AA}$.	Расстояние $l_{\text{Re-O}} = 1,868 \text{ \AA}$.
Расстояние $l_{\text{Re-Re}} = 3,748 \text{ \AA}$.	Расстояние $l_{\text{Re-Re}} = 3,706 \text{ \AA}$.
Угол Re-O-Re = 180° .	Угол Re-O-Re = $165,1^\circ$.
Угол O-Re-O = 90° .	Угол O-Re-O = $89,7\text{--}90,3^\circ$.
$V_{\text{яч}} = 52,5 \times 8 = 420 \text{ \AA}^3$.	$V_{\text{яч}} = 406,8 \text{ \AA}^3$.

* ФВД – фаза высокого давления.

Таблица 5

Структуры типа скуттерудита в составах BX_3

$\text{B} \downarrow \text{X} \rightarrow$		P	As	Sb	Bi
	$\square R_{\text{ат.}}(\text{\AA}) \square$	1,30	1,48	1,61	1,82
Fe	1,21	*	—	—	**
Co	1,20	■	■	■	**
Ni	1,19	■	■	—	***
Pd	1,31	■	—	—	—
Ru	1,28	—	—	—	***
Rh	1,28	■	■	■	***
Pt	1,32	—	—	—	—
Os	1,29	—	—	—	—
Ir	1,29	■	■	■	***

Обозначения в табл. 5:

■ Структуры типа скуттерудита известны ($Im\bar{3}$, $Z = 8$).

— Прочерк означает, что в таких составах структуры типа скуттерудита авторам неизвестны.

* Соединение FeP_3 синтезировано, но структура пока не изучена [43].

** Железо и кобальт с висмутом не образуют ни соединений ни твёрдых растворов [43, 48].

*** В соединениях NiBi_3 , RhBi_3 , RuBi_3 образуются ромбические структуры [45, 56, 57]. IrBi_3 видимо тоже подобен этим структурам [57].

В табл. 5 геометрическим символом (■) представлены известные нам 12 соединений BX_3 со структурой типа скуттерудита. В табл. 5 включён висмут, т.к. он имеет электронную конфигурацию, подобную As

и Sb. Из сравнения атомных радиусов элементов для известных и отсутствующих в табл. 5 структур следует, что с упаковочных позиций их должно быть в два раза больше. Но по каким то причинам они не были получены.

Многие из известных скуттерудитов синтезированы либо по перитектической реакции (плавятся инконгруентно), либо в гидротермальных условиях, либо при повышенном давлении и температуре. Структура кристаллов сохраняется и при нормальных термодинамических параметрах.

В составах с $B = Fe, Ru, Os$ структур типа $CoAs_3$ нам не известно. Но «заполненные» скуттерудиты составов AB_4X_{12} ($X = P, As, Sb$) синтезированы. Какова роль атома A в этих составах? Он стабилизирует структуры?

В [45] есть соединения: $InP_3, TeP_3, ReP_3, GeP_3, SnP_3, CaAs_3, EuAs_3$, но с другими структурными типами (они не скуттерудиты).

4. Определение областей образования структур

Известные структуры имеют относительные величины атомных радиусов $B (R_B/R_X) = 0,745 \div 1,015$. При этих взаимных размерах в структурах типа скуттерудита образуются октаэдры. Из классических кристаллохимических закономерностей известно, что при нормальных условиях в ионных структурах октаэдры существуют при $R_B = (0,41 \div 0,73)R_X$, а при $R_B > 0,73R_X$ координация катиона B должна смениться на более высокую. В скуттерудитовых структурах это правило не выполняется. Атомы X в октаэдрах раздвинуты (не соприкасаются). **И, видимо, существование октаэдров определяется дополнительными обстоятельствами, может быть и наличием в структуре икосаэдров.**

В табл. 6 приведены параметры известных нам соединений со структурой типа скуттерудита, расшифрованных до координат атомов.

Таблица 6

Координаты атомов в структурах семейства скуттерудита
Простр. группа $Im\bar{3}$, $\square(VX_3)_4$ или AB_4X_{12} , A (000); B (1/4, 1/4, 1/4); X (0yz).

Кристалл	Литерат.	a, Å	y/b	z/c	T, K	Z
$Ba_{0,84}Fe_4Sb_{12}$	[46]	9,200	0,33955	0,16080		2
$Ce_{0,5}Fe_{2,75}Ni_{1,25}Sb_{12}$	[25]	9,086	0,3359	0,1588	10	2
$Co_{0,87}Fe_{0,11}Ni_{0,13}As_3$	[46]	8,195	0,340	0,1503		2
$CoAs_3$	[54]	8,195	0,3431	0,1503	295	8
CoP_3	[46]	7,707	0,3482	0,1453		8
$CoSb_3$	[46]	9,041	0,3352	0,1575		8
$CoSb_3$	[46]	9,038	0,33537	0,15788		8
$Eu_{0,42}Fe_{0,6}Co_{3,4}Sb_{12}$	[21]	9,0819	0,33593	0,15869		2
$Eu_{0,63}Fe_{2,4}Co_{1,6}Sb_{12}$	[21]	9,1257	0,33685	0,15918		2
$Eu_{0,75}Fe_{3,5}Co_{0,5}Sb_{12}$	[21]	9,1537	0,3373	0,15977		2
$EuFe_4P_{12}$	[46]	7,806	0,35374	0,14897		2
$IrAs_3$	[47]	8.4691	0,350	0,146		8
IrP_3	[46]	8,015	0,354	0,1393		8
$IrSb_3$	[47]	9,2495	0,343	0,157		8
$LaFe_4As_{12}$	[46]	8,325	0,34556	0,15474		2
$LaFe_4P_{12}$	[11]	7,832	0,3539	0,1504		2
NiP_3	[46]	7,819	0,354	0,1417		8
$RhAs_3$	[46]	8,451	0,3483	0,1459		8
RhP_3	[46]	7,995	0,3547	0,1393		8
$RhSb_3$	[46]	9,232	0,342	0,1517		8
$ThFe_4P_{12}$	[46]	7,800	0,35215	0,15081		8
UFe_4P_{12}	[46]	7,7729	0,3508	0,1495		8
$Yb_{0,95}Fe_4Sb_{12}$	[36]	9,1586	0,34031	0,16358	295	2
$Yb_{0,95}Fe_4Sb_{12}$	[36]	9,1431	0,34054	0,16370	200	2
$Yb_{0,95}Fe_4Sb_{12}$	[36]	9,1404	0,34057	0,16364	155	2
$Yb_{0,95}Fe_4Sb_{12}$	[36]	9,1355	0,34055	0,16363	110	2

Используя принципы, изложенные в работах [58, 59], были выведены формулы для расчёта параметров элементарных ячеек заполненных скуттерудитов и свободных параметров y/b , z/c . Они имеют вид:

$$\text{При } X = P, a_p = 0,4R_A + 2,8R_B + 3,68,$$

$$\text{при } X = As, a_p = 0,4R_A + 2,8R_B + 4,14,$$

$$\text{при } X = Sb, a_p = 0,4R_A + 2,8R_B + 4,93.$$

$$\frac{y}{b} = 0,103 \frac{R_B}{R_X} + 0,255, \text{ точность расчёта } \pm 1,5\%;$$

$$\frac{z}{c} = 0,190 - 0,048 \frac{R_B}{R_X}, \text{ точность расчёта } \pm 3,5\% \text{ (см. рис. 8).}$$

Обозначения в формулах:

a_p – рассчитанный параметр элементарной кубической ячейки,

R_A, R_B, R_X – атомные радиусы элементов А, В, Х [53, с.70],

$y/b, z/c$ – значения свободных параметров атомов Х

(все абсолютные величины в ангстремах).

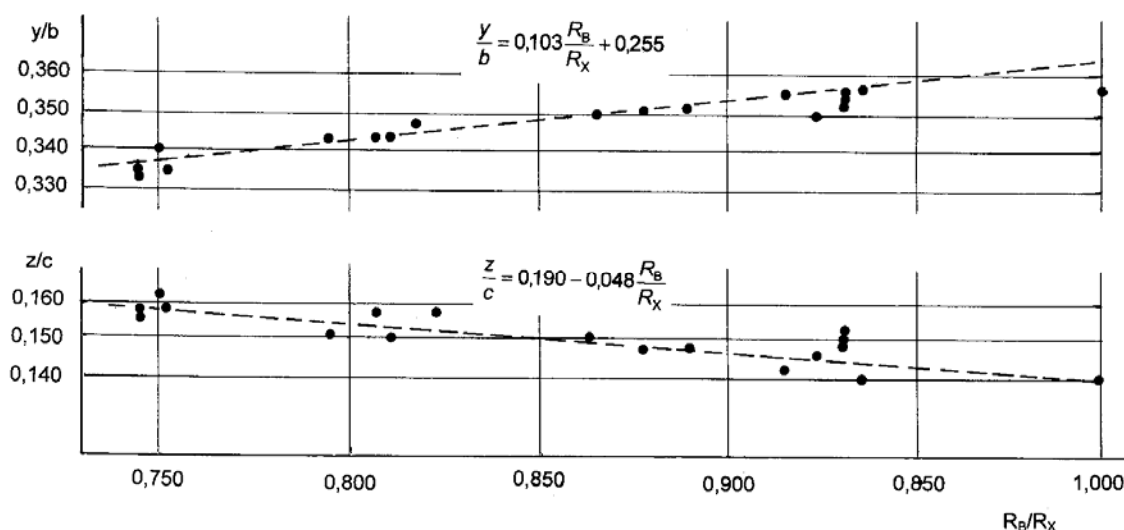


Рис. 8. Соотношения между свободными параметрами (y/b , z/c) в структурах типа скуттерудита и относительными величинами атомов В (R_B/R_X).

Известные структуры характеризуются значениями свободных параметров: $y/b \approx 0,33 \div 0,36$, $z/c \approx 0,14 \div 0,16$. Пределы изменения параметров невелики, но значения их сильно влияют на конечные результаты в расчётах.

Устойчивость ионных структур принято характеризовать допустимыми величинами напряжённостей связей между атомами А – Х и В – Х

[60]. Расстояние между атомами l_{A-X} и l_{B-X} в реальной структуре сравнивается с ненапряженным расстоянием, т.е. с суммой ионных радиусов. Рассматриваемые структуры по типам связей ближе к металлическим соединениям, чем к ионным. Поэтому мы ненапряженным расстоянием считаем сумму атомных радиусов [53]. Формулы для определения напряжённостей (μ) имеют вид:

$$\mu_{B-X} = ((l_{B-X}/R_B + R_X) - 1) \times 100\%,$$

$$\mu_{A-X} = ((l_{A-X}/R_A + R_X) - 1) \times 100\%.$$

Если значения напряжённостей (μ_{B-X} и μ_{A-X}) имеют отрицательный знак, связи сжаты. Если – положительны, связь может считаться растянутой. В ионных структурах предельная степень сжатия связей $-7 \div -10\%$. При дальнейшем сжатии связей может произойти структурный фазовый переход. Строго говоря, положительных напряжённостей не должно быть. Но поскольку все расчёты основаны на использовании систем кристаллохимических радиусов, а они не являются очень точными, то небольшие значения напряжённостей до $+5\%$ можно считать допустимыми в некоторых случаях.

Известные нам заполненные скуттерудиты представлены в табл. 7.

Таблица 7

Соединения AB_4X_{12}

СП – Сверхпроводник.

Соединение	Литература	a , Å	Z	Плотность (г/см ³)	Примечания
BaFe ₄ Sb ₁₂	[45]	9,199	2	7,772	
CaFe ₄ Sb ₁₂	[45]	9,161	2	7,449	
Ce _{0,22} Fe _{0,5} Co _{3,5} Sb ₁₂	[61]	9,0503	2		
Ce _{0,35} FeCo ₃ Sb ₁₂	[61]	9,0633	2		
Ce _{0,47} Fe _{1,5} Co _{2,5} Sb ₁₂	[61]	9,0765	2		
Ce _{0,6} Fe ₂ Co ₂ Sb ₁₂	[61]	9,0907	2		
Ce _{0,71} Fe _{2,5} Co _{1,5} Sb ₁₂	[61]	9,1033	2		
Ce _{0,82} Fe ₃ CoSb ₁₂	[61]	9,1152	2		
Ce _{0,93} Fe _{3,5} Co _{0,5} Sb ₁₂	[61]	9,1266	2		
CeFe ₄ P ₁₂	[11, 22]	7,7920	2	5,16	
CeFe ₄ Sb ₁₂	[22]	9,135	2		
CeFe ₄ Sb ₁₂	[61]	9,1385	2		

Соединение	Литература	a, Å	Z	Плотность (г/см ³)	Примечания
CeOs ₄ P ₁₂	[11]	8,0636	2	8,06	
CeOs ₄ Sb ₁₂	[62]	9,302	2		
CeRu ₄ P ₁₂	[11, 22]	8,0376	2	5,86	
CeRu ₄ Sb ₁₂	[22]	9,266	2		
DyOs ₄ P ₁₂	[70]	8,0601	2	8,214	
Eu _{0,42} FeCo ₃ Sb ₁₂	[21]	9,0851	2		
Eu _{0,44} Co ₄ Sb ₁₂	[21]	9,0934	2		
Eu _{0,75} Fe ₄ Sb ₁₂	[21]	9,1628	2		
Eu _{0,77} Fe ₃ CoSb ₁₂	[21]	9,1457	2		
Eu _{0,7} Fe ₂ Co ₂ Sb ₁₂	[21]	9,1150	2		
Eu _{0,83} Fe ₄ Sb ₁₂	[17]	9,1631	2		
EuFe ₄ P ₁₂	[11]	7,8055	2	5,22	
EuOs ₄ P ₁₂	[70]	8,0792	2	8,069	
EuRu ₄ P ₁₂	[11]	8,0406	2	5,93	
GdOs ₄ P ₁₂	[70]	8,0657	2	8,163	
HoOs ₄ P ₁₂	[70]	8,0570	2	8,235	
La _{0,83} Fe ₄ Sb ₁₂	[17]	9,1486	2		
LaFe ₄ As ₁₂	[45]	8,325	2	7,260	
LaFe ₄ P ₁₂	[11, 13, 45]	7,8316	2	5,075	СП, T _c ~4 К
LaOs ₄ P ₁₂	[11]	8,0844	2	7,99	
LaOs ₄ Sb ₁₂	[62, 63]	9,307	2		T _c = 0,74 К
LaRu ₄ P ₁₂	[11]	8,0561	2	5,81	
LaRu ₄ Sb ₁₂	[63]		2		T _c = 3,58 К
NdFe ₄ P ₁₂	[11]	7,8079	2	5,16	
NdOs ₄ P ₁₂	[11]	8,0638	2	8,09	
NdRu ₄ P ₁₂	[11]	8,0364	2	5,89	
PrFe ₄ As ₁₂	[45]	8,312	2	7,305	
PrFe ₄ P ₁₂	[11, 45]	7,8149	2	5,121	СП, T _c = 4,2 К
PrFe ₄ Sb ₁₂	[45]	8,135	2	7,952	
PrOs ₄ As ₁₂	[45]	8,531	2	9,632	
PrOs ₄ P ₁₂	[11,45]	8,071	2	8,04	
PrOs ₄ P ₁₂	[71]	8,0794	2		

Соединение	Литература	a , Å	Z	Плотность (г/см ³)	Примечания
PrOs ₄ Sb ₁₂	[45, 64, 65]	9,299	2	9,759	СП*, $T_c < 2$ К $T_c = 1,85$ К
PrRu ₄ As ₁₂	[45]	8,312	2	7,520	
PrRu ₄ P ₁₂	[11, 45]	8,0430	2	5,86	
PrRu ₄ P ₁₂	[71]	8,0516	2		
PrRu ₄ Sb ₁₂	[45, 63]	9,264	2	8,378	$T_c = 1,04$ К
SmFe ₄ P ₁₂	[11]	7,8029	2	5,21	
SmOs ₄ P ₁₂	[70]	8,0697	2	8,113	
SrFe ₄ Sb ₁₂	[45]	9,177	2	7,614	
TbOs ₄ P ₁₂	[70]	8,0631	2	8,182	
ThFe ₄ As ₁₂	[45]	7,799	2	5,789	
ThFe ₄ P ₁₂	[45]	7,799	2	5,789	
ThOs ₄ As ₁₂	[45]	8,518	2	10,165	
ThRu ₄ As ₁₂	[45]	8,046	2	6,427	
ThRu ₄ P ₁₂	[45]	8,046	2	6,427	
Tl _{0,5} Co _{3,5} Fe _{0,5} Sb ₁₂	[66]				
Tl _{0,8} Co ₃ FeSb ₁₂	[66]				
Tl _{0,8} Co ₄ Sb ₁₁ Sn	[66]				
UFe ₄ P ₁₂	[12]	7,7729	2		
YOs ₄ P ₁₂	[70]	8,0615	2	7,743	

* В PrOs₄Sb₁₂ [64] при исследовании проводимости обнаружено две аномалии при $T_{c1} = 1,89$ К и $T_{c2} = 1,72$ К.

Вероятные области образования заполненных скуттерудитов в составах AB_4X_{12} представлены в табл. 8–10 и выделены рамками. Они определялись на основании рассчитанных параметров элементарных ячеек и напряжённостей в связях А–Х. Максимально допустимый размер атомов А определяется предельным сжатием связи А–Х (до –10%). Минимальный размер – отсутствием растяжения этих связей. Ассортимент атомов В ограничен переходными металлами. Все известные соединения со структурами типа заполненного скуттерудита, кроме UFe₄P₁₂ находятся в предполагаемых выделенных областях.

Прогноз структур AB_4P_{12} ($Im\bar{3}$, $Z = 2$),
с заполненной икосаэдрической позицией.

X = P											
B→ A↓	R _{ar} ↓ (Å)→	Ni 1,19	Co 1,20	Fe 1,21	Rh 1,28	Ru 1,28	Pd 1,31	Ir 1,29	Os 1,29	Pt 1,32	←B A↓
Ba	2,21										Ba
Sr	2,15										Sr
Ca	1,97										Ca
Eu	2,02			■		■			□		Eu
Yb	1,93			■		■					Yb
La	1,87			■		■			■		La
Ce	1,83			■		■			■		Ce
Pr	1,82			■		■			■		Pr
Nd	1,82			■		■			■		Nd
Sm	1,81			■					□		Sm
Y	1,81			□					□		Y
Th	1,80					■					Th
Gd	1,79								□		Gd
Tb	1,77			□					□		Tb
Dy	1,77			□					□		Dy
Ho	1,76			□					□		Ho
Er	1,75			□							Er
Tm	1,74			□							Tm
Lu	1,74			□							Lu
Tl	1,71										Tl
U	1,53			■							U
B→		Ni	Co	Fe	Rh	Ru	Pd	Ir	Os	Pt	←B

Обозначения:



Вероятная область образования скуттерудитовых структур

■ Структуры типа скуттерудита с заполненными икосаэдрами известны.

□ Структурные данные, которые стали известны авторам в момент окончания работы над препринтом [70].

Таблица 9

Прогноз структур AB_4As_{12} ($Im\bar{3}$, $Z = 2$),
с заполненной икосаэдрической позицией.

X = As											
B→	R _{ат} ↓	Ni	Co	Fe	Rh	Ru	Pd	Ir	Os	Pt	←B
A↓	(Å)→	1,19	1,20	1,21	1,28	1,28	1,31	1,29	1,29	1,32	A↓
Ba	2,21										Ba
Sr	2,15										Sr
Ca	1,97										Ca
Eu	2,02										Eu
Yb	1,93										Yb
La	1,87			■							La
Ce	1,83										Ce
Pr	1,82			■		■			■		Pr
Nd	1,82										Nd
Sm	1,81										Sm
Y	1,81										Y
Gd	1,79										Gd
Tb	1,77										Tb
Dy	1,77										Dy
Ho	1,76										Ho
Er	1,75										Er
Tm	1,74										Tm
Lu	1,74										Lu
Tl	1,71										Tl
	B→	Ni	Co	Fe	Rh	Ru	Pd	Ir	Os	Pt	←B

Обозначения:



Вероятная область образования скуттерудитовых структур



Структуры типа скуттерудита с заполненными икосаэдрами известны.

Прогноз структур AB_4Sb_{12} ($Im\bar{3}$, $Z = 2$),
с заполненной икосаэдрической позицией.

X = Sb											
B→ A↓	R _{ат} ↓ (Å) →	Ni 1,19	Co 1,20	Fe 1,21	Rh 1,28	Ru 1,28	Pd 1,31	Ir 1,29	Os 1,29	Pt 1,32	←B A↓
Ba	2,21			■							Ba
Sr	2,15			■							Sr
Ca	1,97		▣	■							Ca
Eu	2,02		■	■		■					Eu
Yb	1,93			■		■					Yb
La	1,87			■		■			■		La
Ce	1,83		■	■		■			■		Ce
Pr	1,82			■		■			■		Pr
Nd	1,82										Nd
Sm	1,81										Sm
Y	1,81										Y
Gd	1,79										Gd
Tb	1,77										Tb
Dy	1,77										Dy
Ho	1,76										Ho
Er	1,75										Er
Tm	1,74										Tm
Lu	1,74										Lu
Tl	1,71		■	■							Tl
	B→	Ni	Co	Fe	Rh	Ru	Pd	Ir	Os	Pt	←B

Обозначения:



Вероятная область образования скуттерудитовых структур

■ Структуры типа скуттерудита с заполненными икосаэдрами известны.

▣ Подтверждение прогноза ($Ca_xCo_4Sb_{12}$, $x = 0,1$ [67]).

5. Составы $AB'_3B_4X_{12}$

Известно несколько соединений, в которых за счёт изменения химического состава перовскитоподобная структура перестроилась в скуттерудитоподобную (табл. 11). В них атомами заполнены и октанты (бывшие пустыми в $CoAs_3$) и центры анионных квадратов (см. табл. 11).

Таблица 11

Соединения $AB'_3B_4X_{12}$

Соединение	Литература	a , Å	Z	Т-ра	Плотность (г/см ³)
$CaCu_3Ti_4O_{12}$	[68]	7,390	2	комн.	
$CaCu_3Ti_4O_{12}$	[68]	7,384	2	35 К	
$CaCu_3Ti_4O_{12}$	[45]	7,393	2		
$Sr_{0,8}Cu_{3,2}Ti_{4,26}O_{12}$	[45]	7,420	2		
$CaCu_3Mn_4O_{12}$	[3]	7,241	2		5,620
$CaCu_3Mn_4O_{12}$	[4]	~7,24	2		
$Bi_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$	[10, 45]	7,417	2		5,801

Прародителем структур, представленных в табл. 11, являются четыре ячейки структуры перовскита $CaTiO_3$ (общая формула ABX_3). Этот переход от структуры типа перовскита к структурному типу скуттерудита можно представить следующим образом.

Если три атома А (из четырёх) заменить медью, оставив неизменной одну ячейку, то анионные кубооктаэдры вокруг трёх атомов меди (при повороте октаэдров на 15°) перестроятся за счёт смещения анионов в сторону меди, как показано на рис. 5 для ReO_3 . Медный катион не может сохранить кубооктаэдрическую координацию, он мал по размеру и имеет другой тип электронной оболочки. Анионы попарно смещаются в сторону меди, образуя квадрат. При переходе от $CaTiO_3$ к $CaCu_3Ti_4O_{12}$ расстояния Ca–O практически не меняются. Координация Ca остаётся двенадцатикратной. Кубооктаэдры перестраиваются в икосаэдры, так что квадратные грани кубооктаэдров разбиваются (переламываются) на две треугольные, и получаются икосаэдры. Структура представляет собой комбинацию икосаэдров CaO_{12} , октаэдров TiO_6 или MnO_6 и квадра-

тов CuO_4 . В доказательство родства рассмотренных типов структур они схематически представлены на рис. 9, а структура $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ приведена в послойном изображении на рис. 10.

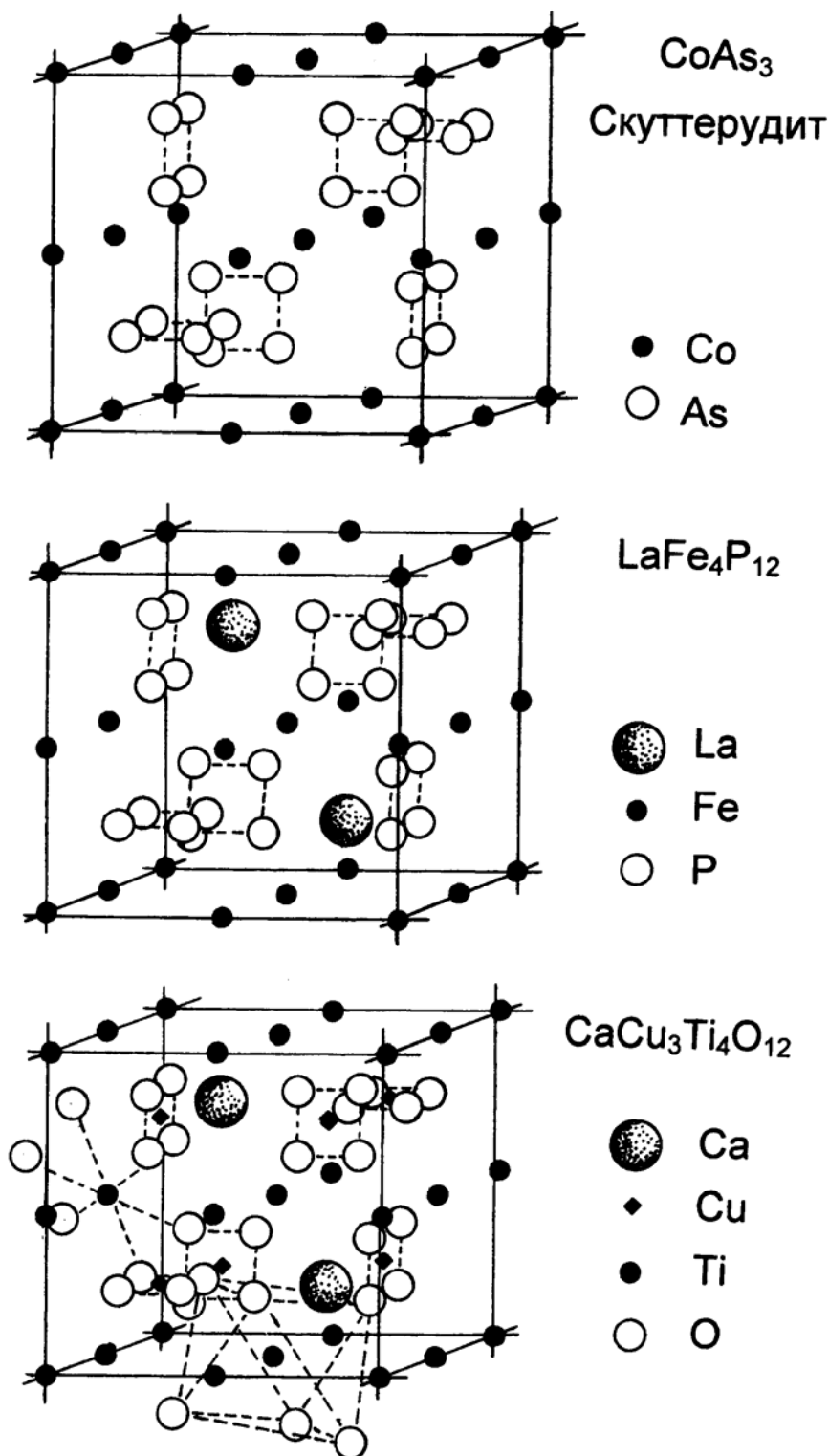


Рис. 9. Схематическое пространственное изображение скуттерудитоподобных структур составов CoAs_3 , $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

CaCu₃Ti₄O₁₂

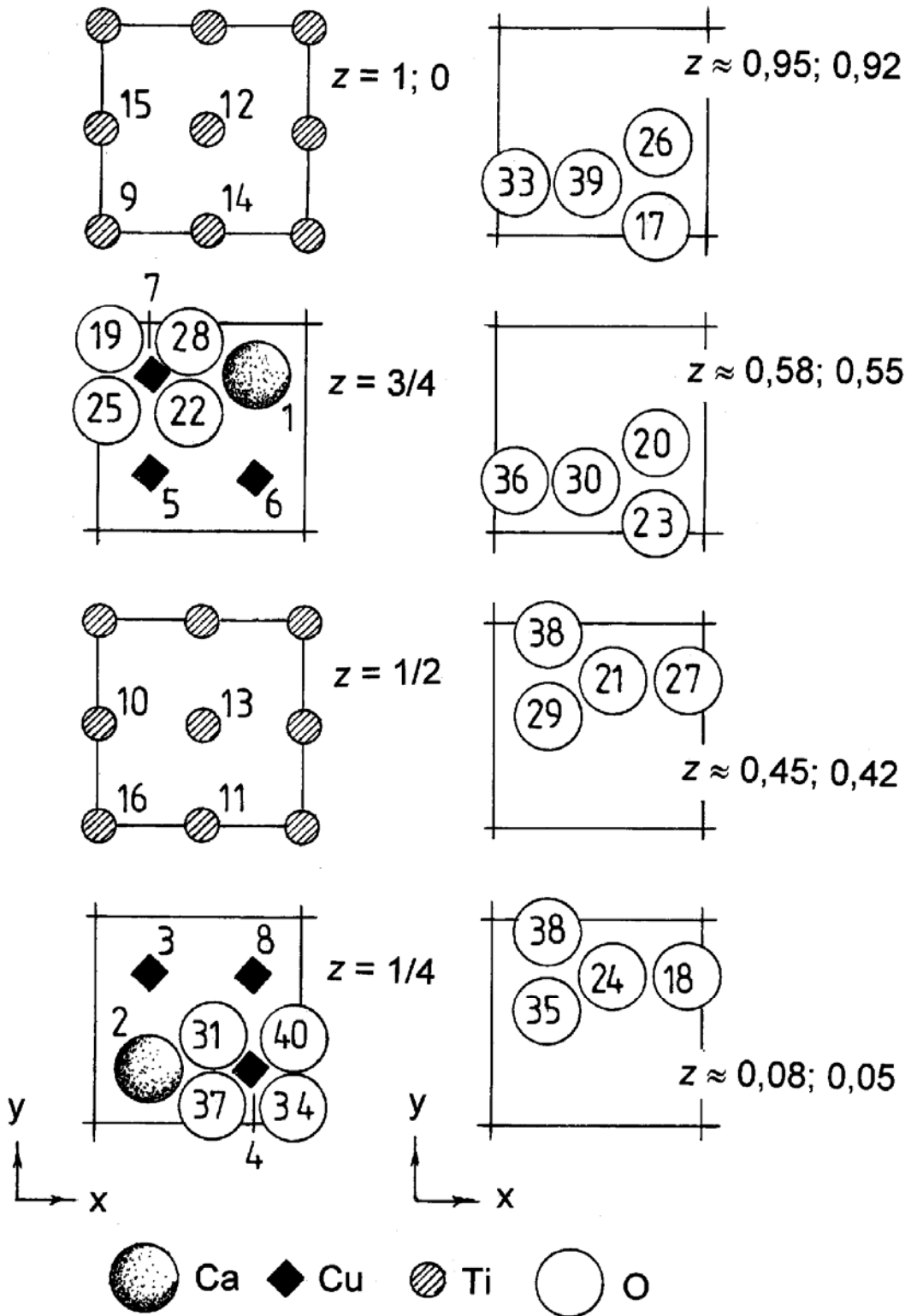


Рис. 10. Структура $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ в послойном изображении, построенная по координатам атомов [68], Относительные значения свободных параметров кислорода: $y/b = 0,303$; $z/c = 0,175$; номера атомов соответствуют табл. 2.

На базе икосаэдров не образуются плотнейшие упаковки, но скуттерудитовые структуры в оксидных составах показывают, что возможны комбинации икосаэдров с другими структурными элементами – квадратами CuO_4 и октаэдрами VO_6 . Если заменить медь другими элементами, способными образовывать квадратную кислородную координацию, то на базе оксидных перовскитов возможен синтез новых скуттерудитоподобных соединений.

Структуры типа скуттерудита в простых составах VX_3 могут образовывать ограниченное число элементов. Для того, чтобы произошёл переход от структур, содержащих кубооктаэдр, к структуре с икосаэдрами нужен «помощник», способный удерживать вокруг себя квадратное окружение. Поэтому выбор новых соединений в составах $\text{AB}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ нужно основывать на элементах, обладающих этой способностью.

Синтез известных соединений производился, как правило, из элементов в вакуумированных кварцевых ампулах при повышенных температурах или гидротермальным методом. Многие монокристаллы выращивались из раствора в расплавах олова, серы, сурьмы. Краткие сведения об этом можно найти в цитируемой литературе.

6. Заключение

Публикации по исследованию физических свойств заполненных скуттерудитов продолжаются, и в процессе подготовки препринта список цитируемой литературы приходилось постоянно продолжать. Последними нам стали известны работы [67, 70] с новыми структурными данными. Часть результатов подтверждают прогноз (см. табл. 8 и 10), часть – нет. Скуттерудиты в составах $\text{LnOs}_4\text{P}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) находятся ниже геометрической границы вероятной области образования скуттерудитов, но в пределах расчётной ошибки (табл. 8). Это можно объяснить тем, что при анализе области образования структур рассматривалась геометрическая модель при нормальных термодинамических параметрах, а поскольку синтез проводился под высоким давлением, то такие условия расширяют область образования структур. Следовательно, при синтезе новых соединений под давлением, можно увеличить число новых представителей за пределы нижних границ по размерам атомов А в табл. 8-10.

Заполненные скуттерудиты привлекают внимание исследователей своими необычными физическими свойствами. Соединения, содержа-

щие в структуре элементы $3d$ и $4f$ групп периодической системы, имеют при низких температурах фазовые переходы в магнитоупорядоченное состояние, а в некоторых составах был обнаружен фазовый переход металл–диэлектрик [23, 71]. Многие кристаллы принадлежат к системам с тяжёлыми фермионами [62, 65]. В ряде соединений, (см. табл. 7) обнаружена сверхпроводимость. В $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ эффективная масса тяжёлого фермиона оценена величиной $m^* \sim 50m_0$ (m_0 – масса электрона [34]).

Особое внимание исследователей заполненных скуттерудитов обращено на поиск систем для термоэлектрических охладителей или термогенераторов. Такие системы характеризуются параметром качества $Z = S^2\sigma/k$, где S – коэффициент Зеебека, σ – проводимость и k – теплопроводность. Обычно используется безразмерный параметр качества ZT , который в ранее изученных системах $ZT < 1$.

Для этих целей чаще всего делались попытки использования сильно допированных полупроводников, сложных сплавов, таких как Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 и ряд других, а также такие скуттерудиты как CoAs_3 , CoSb_3 и др., см. [69], где изложена также история вопроса о термоэлектрических материалах, начиная с XIX века.

Исследования заполненных скуттерудитов начались лишь в 80-х годах XX века, когда такие соединения были впервые синтезированы [11]. Обсуждавшейся выше особенностью их структуры являются не только заполнение двух вакантных пустот исходного скуттерудита, но и необычно высокие значения амплитуд тепловых колебаний атомов, заполняющих эти пустоты. Введение таких «гремящих» (rattling) тяжёлых атомов приводит к сильному рассеянию фононов, понижая почти на порядок фононный вклад в теплопроводность.

Несмотря на активные попытки получить материал с высоким значением $ZT \geq 2$ при комнатной температуре, до сих пор решить эту задачу не удалось. Наибольшая известная авторам из открытой литературы величина $ZT = 0,17$ при 300 К была получена при исследовании $\text{Eu}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ [21].

Результаты определения вероятных областей образования заполненных скуттерудитов составов AB_4X_{12} , представленные в табл. 8–10, показывают, что можно синтезировать более 270 новых скуттерудитов. В этих составах анионные квадраты не заполнены катионами. Поэтому главным условием для получения новых соединений составов $\text{AB}'_3\text{B}_4\text{X}_{12}$ будет заполнение анионных квадратов. Нужны катионы способные к

квадратному анионному окружению. Для окисных составов вероятны двухвалентные катионы Ni, Pt, Pd, Co, Fe, Cu.

Материалы настоящей работы показывают, что для дальнейших исследований остаётся широкое поле деятельности. Новые скуттерудитоподобные соединения могут представлять интерес для решения фундаментальных проблем физики конденсированного состояния, в первую очередь таких свойств материалов как магнитосопротивление, сверхпроводимость и термоэлектричество. Кристаллы таких составов будут обладать повышенной твёрдостью и плотностью.

7. Список литературы

1. **Бокий Г.Б.** Введение в кристаллохимию. М. Изд-во МГУ. 1954.-490 с.
2. **Schirber J.E., Morosin B., Alkire R.W., Larson A.C., Vergamini P.J.** Structure of ReO_3 above the “compressibility collapse” transition. // Phys. Rev B. 1984. V. 29, № 7. P. 4150–4152.
3. **Wu H., Zheng Q., Gong Xin-gao.** Electronic structure study of the magnetoresistance material // Phys. Rev B. 2000. V. 61, № 8-II. P. 5217–5222.
4. **Weht R., Picken W.E.** Magneto-electronic properties of a ferromagnetic semiconductor: The hybrid cupromanganite $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ // Phys. Rev B. 2002. V. 65, № 1. 014415 (1-6).
5. **Lunkenheimer R., Fichtl R., Ebbinghaus S.G., Loidl A.** Nonintrinsic origin of the colossal dielectric constants in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ // Phys. Rev. B. 2004. V. 70, № 17. 172102(1-4).
6. **Zhang L., Tang Z.-J.** Polaron relaxation and variable-range-hopping conductivity in the giant-dielectric-constant material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ // Phys. Rev. B. 2004. V. 70, № 17. 174306(1-6).
7. **Tselev A., Brooks C.M., Angle S.M. et al.** Evidence for power-law frequency dependence of intrinsic dielectric response in the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ // Phys. Rev. B. 2004. V. 70, № 14. 144101(1-8).
8. **Valim D., Soura Filho A.G., Freire P.T.C. et al.** Raman scattering and x-ray diffraction studies of polycrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ under high-pressure. // Phys. Rev. B. 2004. V. 70, № 13. 132103(1-4).

9. **McGuinness C., Downes J.E., Sheridan P. et al.** X-ray spectroscopic study of the electronic structure of the high-dielectric-constant material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71, № 19. 195111(1-9).
10. **Liu J., Duan C.-G., Yin W.-G. et al.** Large dielectric constant and Maxwell-Wagner relaxation in $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 70, № 14. 144106(1-7).
11. **Jeitschko W., Braun D.** $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ with filled CoAs_3 -type structure and isotypic lanthanoid–transition metal polyphosphides. // *Acta Cryst.* 1977. V. B33, № 11. P. 3401–3406.
12. **Meisner G.P., Torikachvili M.S., Yang K.N., Maple M.B., Guertin R.P.** $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$ and $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$: Nonmetallic isotopes of superconducting $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$. // *J. Appl. Phys.* 1985. V. 57, № 1. P. 3073–3075.
13. **Torikachvili M.S., Chen J.W., Dalichaouch Y., Duertin R.P., McElfresh M.W., Rossel C., Maple M.B.** Low-temperature properties of rare-earth and actinide iron phosphide compounds $\text{MFe}_4\text{P}_{12}$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{and Th}$). // *Phys. Rev. B.* 1987. V. 36, № 16. P. 8660–8664.
14. **Morelli D.T., Meisner G.P.** Low temperature properties of the filled skutterudite $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$. // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 77, № 8. P.3777–3781.
15. **Llunell M., Alvarez S., Alemany P.** Skutterudite vs. ReO_3 structures for MX_3 solids: electronic requirements. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998. P. 1195–1200.
16. **Sato H., Ahe Y., Okada H., Matsuda T.D., Abe K., Sugawara H., Aoki Y.** Anomalous transport properties of $\text{RFe}_4\text{P}_{12}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{and Nd}$) // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 62, № 22. P. 15125–15130.
17. **Bauer E., Berger St., Galli M., Michor H., Hilscher G., Paul Ch.** Crystal structure and physical properties of $\text{Eu}_{0.83}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ // *Phys. Rev B.* 2001. V. 63, № 22-II. 224414 (1-7).
18. **Sekine C., Uchiumi T., Shirotani I., Matsuhira K., Sakakibara T.** Magnetic properties of the filled skutterudite-type structure compounds $\text{GdRu}_4\text{P}_{12}$ and $\text{TbRu}_4\text{P}_{12}$ synthesized under high pressure // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 62, № 17. P. 11581–11584.

19. **Grandjean F., Long G.J., Cortes R., Morelli D.T., Meisner G.P.** Cerium L_{III} -edge x-ray absorption study of the $Ce_xFe_{4-x}Co_ySb_{12}$ skutterudites // *Phys. Rev. B*. 2000. V. 62, № 19. P. 12569–12572.
20. **Nakanishi Y., Simizu T., Yoshizawa M. et al.** Elastic constants of $PrFe_4P_{12}$ in magnetic fields // *Phys. Rev. B*. 2001. V. 63, № 18-II. 184429 (1-6).
21. **Grytsiv A., Rogl Ch., Berger St., Paul Ch., Bauer E., Godart C. Ni B., Abd-Elmeguid M.M., Saccone A., Ferro R., Kaczorowski D.** Structure and physical properties of the thermoelectric skutterudites $Eu_yFe_{4-x}Co_xSb_{12}$ // *Phys. Rev. B*. 2002. V. 66, № 9-I. 094411 (1-11).
22. **Cao D., Bridges F., Chesler P., Bushart S., Bauer E.D., Maple M.B.** Evidence for rattling behavior of the filler atom (L) in the filled skutterudites LT_4X_{12} (L = Ce, Eu, Yb; T = Fe, Ru; X = P, Sb) from EXAFS studies // *Phys. Rev. B*. 2004. V. 70. 094109 (1-11).
23. **Lee C.H., Matsuhata H., Yamaguchi H., Secine C., Lihou K., Suzuki T., Noro T., Shirotni I.** Charge-density-wave ordering in the metal-insulator transition compound $PrRu_4P_{12}$ // *Phys. Rev. B*. 2004. V. 70, 153105 (1-4).
24. **Sergienko I.A., Curnoe S.H.** Superconducting states in the tetrahedral compound $PrOs_4Sb_{12}$ // *Phys. Rev. B*. 2004. V. 70, № 14. 144522 (1-10).
25. **Chapon L.C., Girard L., Haidoux A., Smith R.I., Ravot D.** Structural changes induced by Ce filling in partially filled skutterudites // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2005. V. 17. P. 3525–3535.
26. **Frederick N.A., Sayles T.A., Maple M.B.** Evolution of crystalline electric field effects, superconductivity, and field-fermion behavior in the specific heat $Pr(Os_{1-x}Ru_x)_4Sb_{12}$ // *Phys. Rev. B*. 2005. V. 71, № 6. 064508 (1-8).
27. **Hidaka H., Ando I., Kotegawa H. et al.** Pressure-induced metal-insulator transition in the filled skutterudite $PrFe_4P_{12}$ // *Phys. Rev. B*. 2005. V. 71, № 7. 073102 (1-4).
28. **Sugawara H., Osaki S., Kobayashi M. et al.** Transport properties in $CeOs_4Sb_{12}$: Possibility of the ground state being semiconducting // *Phys. Rev. B*. 2005. V. 71, № 12. 125127 (1-6).

29. **Saha S.R., Sugawara H., Aoki Y. et al.** Fermi surface of $\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$: A clue to the origin of the metal-insulator transition in $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ // Phys. Rev. B. 2005. V. 71, № 13. 132502 (1-4).
30. **Matsuoka E., Hayashi K., Ikeda A. et al.** Nearly ferromagnetic metals $\text{AFe}_4\text{Sb}_{12}$ (A = Ca, Sr, and Ba) // J. Phys. Soc. Japan. 2005. V. 74, № 5. P. 1382-1385.
31. **Sugiyama K., Nakamura N., Ymamamoto T. et al.** Higt-field magnetization Pr-based filled skutterudite compounds $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ and $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ // J. Phys. Soc. Japan. 2005. V. 74, № 5. P. 1557-1560.
32. **Matsumoto M., Koga M.** Exciton-Mediated triplet superconductivity in T_h system $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ // J. Phys. Soc. Japan. 2005. V. 74, № 6. P. 1686-1689.
33. **Kobayashi M., Sato H., Sugawara H et al.** Novel features in the flux-flow resistivity of the heavy fermion superconductor $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ // J. Phys. Soc. Japan. 2005. V. 74, № 6. P. 1690-1693.
34. **Nishiyama M., Kato T., Sugawara H. et al.** Impurity effect as a probe for gap function in the filled skutterudite compound superconductor $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$: Sb-NQR study. // J. Phys. Soc. Japan. 2005. V. 74, № 7. P. 1938-1941.
35. **Fagan S.B., Souza Filho A.G., Ayala A.P. et al.** Ab initio calculations of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ under high pressure: Structural and electronic properties. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72, 014106 (1-5).
36. **Schnelle W., Leithe-Jasper A., Schmidt M. et al.** Itinerant iron magnetism in filled skutterudites $\text{CaFe}_4\text{Sb}_{12}$ and $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$: Stable divalent state of ytterbium. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72, 020402 (1-4).
37. **Matsunami M., Chen L., Takimoto M. et al.** Metal-insulator transition in $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ and $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$ investigated by optical spectroscopy. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72, 073105 (1-4).
38. **Iwasa K., Hao L., Kuwahara K. et al.** Evolution of 4f electron states in the metal-insulator transition of $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72, 024414 (1-5).
39. **Фазовые переходы в кристаллах галогидных соединений ABX_3 .** / К.С. Александров, А.Т. Анистратов, Б.В. Безносиков, Н.В. Федосеева. Новосибирск: Наука.- Сиб. отд-ние. 1981.—264 с. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72, 020402 (1-4).

40. **Александров К.С., Безносиков Б.В.** Перовскитоподобные кристаллы. Новосибирск: Наука.- Сибирское предприятие РАН. 1997.–261 с.
41. **Александров К.С., Безносиков Б.В.** Перовскиты. Настоящее и будущее. (Многообразие прафаз, фазовые превращения, возможности синтеза новых соединений). – Новосибирск: Издательство СО РАН. 2004.–231 с.
42. **Юбельт Р.** Определитель минералов. Пер. с нем. М. «Мир». 1978.-328 с.
43. **Нараи-Сабо И.** Неорганическая кристаллохимия. Будапешт. Изд-во АН Венгрии. 1969.–504 с.
44. **Краткая химическая энциклопедия.** М. «Советская энциклопедия. 1961–1967.
45. **JCPDS** – International Centre for Diffraction Data. 1997. v. 1.30.
46. **ICSD** / Retrieve 2.01, by Dr. Michael Berndt 1990–97. Jun 14, 1997.
47. **Kjekshus A., Pedersen G.** Structures of IrAs₃ and IrSb₃ // Acta Cryst. 1961. V. 14, № 10. P. 1065–1070.
48. **Диаграммы состояния двойных металлических систем.** М.: Машиностроение. 1996-2001. Т. 1-3.
49. **Rundqvist S., Ersson N.O.** // Arkiv. Kemi. 1969. Bd. 30, № 1-2. S. 103–104.
50. **Журавлёв Н.Н., Жданов Г.С.** Рентгенографическое определение структуры CoSb₃, RhSb₃ и IrSb₃ // Кристаллография. 1956. Т. 1. С. 509–513.
51. **Rundqvist S., Ersson N.O.** // Arkiv. Kemi. 1969. Bd. 30, № 10. S. 103–114.
52. **Wells A.F.** Structural Inorganic Chemistry. Oxford. Clarendon press. 1975.-1096 p.
53. **Современная кристаллография (в четырёх томах).** Том 2. Структура кристаллов. / Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. М.: Наука. 1979.-360 с.
54. **Mandel N., Donohue J.** The refinement of the crystal structure of kutterudite, CoAs₃ // Acta Cryst. 1971. V. B27. P. 2288–2289.

55. **Дюжева Т.И., Бенделиани Н.А., Кабалкина С.С.** Сжимаемость и полиморфизм ReO_3 до 30 ГПа // ДАН СССР. 1988. Т. 298, № 1. С. 100–102.
56. **Кузьмин Р.Н., Жданов Г.С.** Рентгеноструктурный анализ сверхпроводящего соединения $\alpha\text{-Bi}_3\text{Rh}$ // Кристаллография. 1960. Т. 5, № 6. С. 869–876.
57. **Журавлёв Н.Н., Смирнова Е.М.** Установление двух новых соединений IrBi_3 и IrBi_2 в системе висмут – иридий // Кристаллография. 1965. Т. 10, № 6. С. 828–832.
58. **Безносилов Б.В.** Расчёт параметров элементарных ячеек в структурах ионных кристаллов. Препринт № 632-Ф. Красноярск, ИФ СО АН СССР. 1990. 32 с.
59. **Безносилов Б.В.** Расчёт параметров элементарных ячеек // Кристаллография. 1993. Т. 38, № 2. С. 189–194.
60. **Фесенко Е.Г.** Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М. Атомиздат. 1972. 248 с.
61. **Meisner G.P., Morelli D.T., Hu S., Yang J., Uher C.** Structure and lattice thermal conductivity of fractionally filled skutterudites: Solid solutions of fully filled and unfilled end members // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80, № 16. 3551–3554.
62. **Bauer E.D., Slebarski A., Freeman E.J., Sirvent C., Marle M.B.** Kondo insulating behaviour in the filled skutterudite compound $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$ // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 13. P. 4495–4503.
63. **Sugawara H. et al.** Fermi surface of the heavy-fermion superconductor $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ // Phys. Rev. B. 2002. V. 66, № 22. 220504(1-4).
64. **Measson M.A., Braithwaite D., Flouquet J., Seyfarth G et al.** Superconducting phase diagram of the filled skutterudite $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ // Phys. Rev. B. 2004. V. 70, № 6. 064516(1-8).
65. **Bauer E.D., Frederick N.A., Ho P.C., Zapf V.S., Marle M.B.** Superconductivity and heavy fermion behavior in $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ // Phys. Rev B. 2002. V. 100506 (1-4).
66. **Hermann R.P., Jin R., Schweika W. et al.** Einstein oscillators in thallium filled antimony skutterudites // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90, № 13. 135505(1-4).

67. **Puyet M., Lenoir B., Dauscher A. et al.** Sintesis and crystal structure of $\text{Ca}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ skutterudites // J. Solid State Chem. 2004. V. 177, № 6. P. 2138–2143.
68. **Lixin H., Neaton J.B., Cohen M.H., Vanderbilt D., Homes C.C.** First-principles study of the structure and lattice dielectric response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ // Phys. Rev B. 2002. V. 65, № 21-I. 214112 (1-11).
69. **Mahan G., Sales B., Sharp J.** Thermoelectric materials: New approaches to an old problem. // Physics Today. 1997. March. P. 42-47.
70. **Kihou K., Shirotni I., Shimaya Y., Sekine C., Yagi T.** High-pressure synthesis, electrical and magnetic properties of new filled skutterudites $\text{LnOs}_4\text{P}_{12}$ (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y). // Mater. Res. Bull. 2005. V. 39. № 2. P. 317-325.
71. **Sekine C., Uchiumi T., Shirotni I.** Metal-Insulator transition in $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ with skutterudite structure. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79, № 17. P. 3218-3221.

Ответственный за выпуск Б.В. Безносиков

Подписано в печать 09.12.2005. Гарнитура "Arial"

Уч. изд. л. 2,25. Заказ № 44. Тираж 50 экз.

Отпечатано в типографии

Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН

660036. Красноярск. Академгородок.