

填充式 skutterudite 化合物 $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 的多步固相反应合成及结构

唐新峰¹⁾ 陈立东¹⁾ 後藤 孝¹⁾ 平井 敏雄¹⁾ 袁润章²⁾

¹⁾(日本东北大学金属材料研究所,仙台 980-8577)

²⁾(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室,武汉 430070)

(2000 年 5 月 12 日收到, 2000 年 6 月 12 日收到修改稿)

以 Ba 为填充原子, 在 $x=0-3.0$, $y=0-0.7$ 的组成范围内, 用多步固相反应法合成了单相 $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物。用 Rietveld 方法对结构的精确化结果表明, 合成的 $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物具有填充式 skutterudite 结构, Ba 的热振动参数(B)比 Sb, Fe/Co 的大, 表明在 $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物中 Ba 具有扰动效果。晶格常量随 Ba 填充分数及 Fe 含量的增大而增大。在 $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的 Sb 的 20 面体空洞中, Ba 的最大填充分数随 Fe 含量的增大而增大, 并明显地大于 Ce 的填充分数。当 Fe 含量从 0 增大到 4.0 时, Ba 的最大填充分数从 0.35 增大到 1.0 左右。

关键词: 填充式 skutterudite 化合物, 固相反应

PACC: 6166 8120

1 引言

二元及未填充的 skutterudite 结构 MX_3 由金属原子 M ($M = \text{Co}, \text{Rh}$ 或 Ir)的简单立方亚晶格及 4 个 X ($X = \text{P}, \text{As}$ 或 Sb)原子组成的 6 个平行四边形环构成, 平行四边形环的取向分别为(100)(010)和(001)晶体学方向^[1,2]。填充式 skutterudite 化合物是在 skutterudite 结构中的两个 Sb 的 20 面体空洞中填充有稀土金属原子的化合物^[2,3-5]。近年来, 以 Ce 和 La 作为填充原子的填充式 skutterudite 化合物, $\text{Ln}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{La}$)作为一种新型的中温(600—800 K)热电转换材料引起人们的极大关注^[3,4,6,7]。

最近的研究表明^[3,4,6,8-11], 填充式 skutterudite 化合物 $\text{Ln}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{La}$)的热性能(如原子热振动参数、平均自由程、热导率)和电性能(如载流子类型、载流子浓度、载流子有效质量)强烈地依赖于填充原子的填充量。Sales^[2]及 Singhal^[4]等人曾经报道, 在较高的 La 填充量及较低的载流子浓度的情况下, $\text{La}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物具有较好的热电性能。另一方面, 填充原子的填充量非常敏感地依赖于 Fe/Co 比及填充原子自身的氧化价^[7,13]。事

实上, 当稀土金属(La, Ce)作为填充原子时, 在 Sb 的 20 面体空洞中最大填充量随 Co 含量增加(即随 Fe/Co 比的减小)显著减小。因此, 优化 Fe/Co 比, 寻找具有大的原子填充范围的新型填充式 skutterudite 化合物, 对于在更广的范围内调整材料的组成和优化材料的性能显得非常必要。

在 $\text{Ln}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{La}$)化合物中, Ce 和 La 通常被认为是 +3 价的, 即 Ce 和 La 向结构中提供 3 个电子^[2,7,9,10,14]。当 Co 被 Fe 取代时在价带上产生一个空穴^[3,5,7,15], 为保持电价平衡和结构的稳定, 要求填充原子的填充量和 Fe/Co 比之间保持匹配。从晶体化学的角度考虑, 如果 +2 价的碱土金属作为填充原子(即该原子向结构中提供两个电子), 其填充量可能会在更宽的范围内变化。虽然 Stetson 等人^[5]合成了 $\text{BaFe}_4\text{Sb}_{12}$ 和 $\text{BaRu}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物, 但迄今为止, 关于 $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的合成及结构的研究尚未见报道, Ba 在 $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物中的填充极限尚不清楚。本文对 $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ ($x=0-3.0$, $y=0-0.7$) 化合物的合成条件进行了探索, 对得到的化合物的结构及 Ba 的填充极限和 Fe 含量之间的相互关系进行了研究, 有助于进一步研究 Ba 对 $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物热电性能的影响。

[†]联系人: Tel 0081-22-215-2106, Fax 0081-22-215-2107, E-mail: txf@imr.tohoku.ac.jp

2 实验方法

起始原料使用高纯度金属 Ba(99.9%,块状), Sb(99.999%,粉末), Fe(99.99%,粉末)和 Co(99.99%,粉末).由于 Ba 和 Sb, Fe/Co 及大部分坩埚之间的强烈的放热反应,因此用上述金属元素通过熔融或反应直接合成 $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物非常困难.在本研究中,尝试用多步固相反应法来合成 $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$.

第一步以 Sb 和 Ba 作为起始原料,在流动的 Ar 气氛下,在石墨坩埚中,于 903 K 反应 96 h 合成 Sb_3Ba ,由于 Sb 和 Ba 之间剧烈的放热反应,因此,首先将 Sb 和 Ba 的混合粉末从室温缓慢加热到 673 K 保持 12 h,再缓慢加热至 793 K 保温 12 h,然后再加热至 903 K 进行反应.同时,以 Fe, Co 和 Sb 作为起始原料,在 Ar 气氛下,于 973 K 反应 168 h 合成 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Sb}_2$.第二步以以上合成得到的 Sb_3Ba , $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Sb}_2$ 及 Sb 为起始原料,按 Ba(Fe+Co):Sb = y:4:13 摩尔比进行配料,将配制好的原料加热至 973 K 反应 168 h.得到的化合物的组成用 ICPES(诱导耦合等离子发射光谱)分析方法确定,化合物的相组成用粉末 X 射线衍射法确定,化合物的晶格常量根据高角度(70° — 135°)X 射线衍射结果精确计算得到,化合物的结构根据 X 射线(step scan)衍射结果用 Rietveld 方法进行精确化.

3 结果和讨论

图 1 为第一步预反应合成得到的 $\text{Sb}_3\text{Ba}, \text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Sb}_2$ 及第二步反应合成得到的最终产物 $\text{Ba}_{0.61}\text{Fe}_{1.6}\text{Co}_{2.4}\text{Sb}_{12}$ 的 X 射线衍射谱线.从图 1(a)(b), (c) 可以看出:在第一步中,以 Sb 和 Ba 为原料,固相反应(903 K, 96 h)得到的产物为 Sb_3Ba ,以 Fe, Co 和 Sb 为原料,固相反应(973 K, 168 h)得到的产物为 $\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Sb}_2$,以 $\text{Sb}_3\text{Ba}, \text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Sb}_2$ 和 Sb 为原料,第二步固相反应得到的化合物为 $\text{Ba}_{0.61}\text{Fe}_{1.6}\text{Co}_{2.4}\text{Sb}_{12}$.当 $x < 2$ 时,第二步反应合成得到的产物为单相 $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$,但 $x > 2$ 时,反应合成的产物除主相 $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 外,还含有少量不纯相($\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Sb}_2$ 和 Sb).这些不纯相用 HCl + HNO₃ 的混合酸清洗掉.

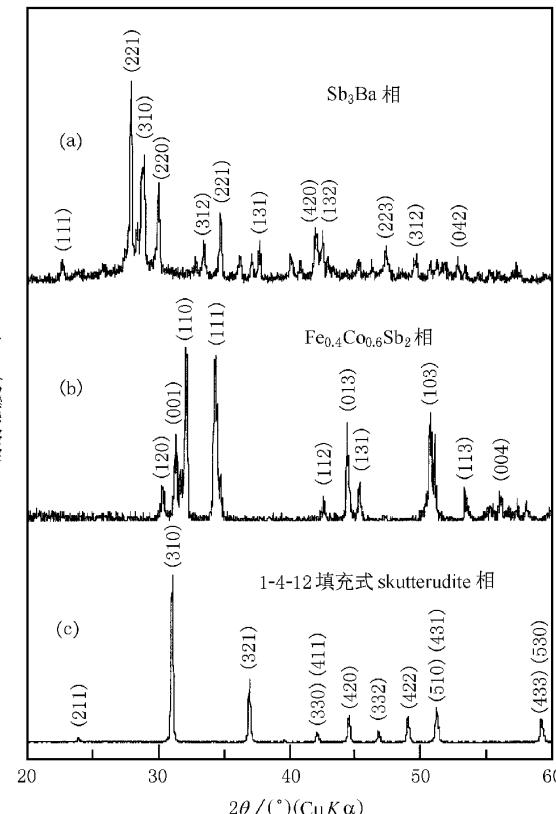


图 1 不同反应条件下合成的 $\text{Sb}_3\text{Ba}, \text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Sb}_2, \text{Ba}_{0.61}\text{Fe}_{1.6}\text{Co}_{2.4}\text{Sb}_{12}$ 化合物的 X 射线衍射谱线

根据合成的单相化合物 $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 的宽角度($2\theta = 10^\circ$ — 130°)粉末 X 射线衍射数据,用 Rietveld 方法对其结构进行了精确化.在数据采集之前,用 ICPES 方法确定了试样的组成,作为例子,表 1 列出单相化合物 $\text{Ba}_{0.61}\text{Fe}_{1.6}\text{Co}_{2.4}\text{Sb}_{12}$ 的一些基本特性参量,step scan 条件及 Rietveld 精确化所得到的相关参量.精确化时假设 $\text{Ba}_{0.61}\text{Fe}_{1.6}\text{Co}_{2.4}\text{Sb}_{12}$ 的空间群为 $I\bar{m}3$,并具有 filled-skutterudite 结构.图 2 示出 $\text{Ba}_{0.61}\text{Fe}_{1.6}\text{Co}_{2.4}\text{Sb}_{12}$ 的粉末 X 射线衍射观测结果、Rietveld 计算结果及两者的差.精确化所得到的可靠性因子分别为 $R_I = 4.81\%$, $R_F = 3.73\%$, $S = 1.17$.从以上结果可以看出,理论计算及实际观测结果相当一致,表明该化合物具有 filled-skutterudite 结构.结构精确化所得到的 Ba 填充率、原子的坐标参量及原子热振动参量 B 如表 2 所示.从表 2 可知,精确化所得到的 Ba 填充率与 ICPES 分析结果非常符合.Sb 的原子坐标与 CoSb_3 ^[1] 中的 Sb 的坐标相比略有偏移,但与 $\text{BaFe}_4\text{Sb}_{12}$ ^[5] 中的 Sb 的坐标位置很接近.Ba, Sb 及 Fe/Co 的原子热振动参量分别为 0.61, 0.16 及 0.12.Sales^[4] 及 Chakoumakos 等

人^[8]曾报道原子热参量(原子位移参数 ADP atomic displacement parameters)可用于估算原子在其平衡位置的扰动程度。对 $\text{La}_x\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物,他们得到 La 具有非常大的 ADP 值,表明 La 在结构中的结合力较弱,在其平衡位置扰动。本研究发现 $B_{\text{Ba}} \gg B_{\text{Sb}}$, $B_{\text{Ba}} \gg B_{\text{Fe/Co}}$, 表明在 $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物中 Ba 也具有扰动效果,但是 Ba 的热振动参量比 La 及 Ce^[4,8]的小,这可能起因于 Ba^{2+} 的离子半径(0.134 nm)大于 La^{3+} (0.101 nm)及 Ce^{3+} (0.103 nm)的离子半径。这一结果表明,离子半径不同的填充原子对填充式 skutterudite 的热性能可能有着不同的影响。

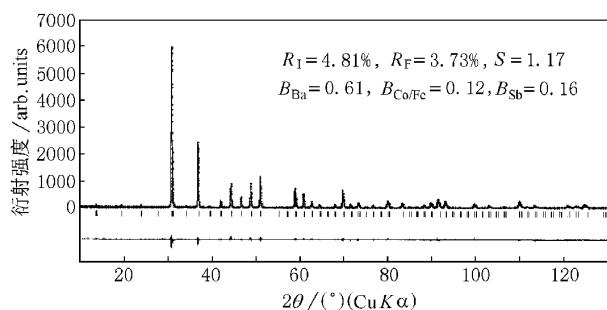


图 2 $\text{Ba}_{0.61}\text{Fe}_{1.6}\text{Co}_{2.4}\text{Sb}_{12}$ 化合物的 Rietveld 精确化及 X 射线衍射结果

表 1 $\text{Ba}_{0.61}\text{Fe}_{1.6}\text{Co}_{2.4}\text{Sb}_{12}$ 化合物的一些特性

参数和 step scan 数据采集条件

化学式	$\text{Ba}_{0.61}\text{Fe}_{1.6}\text{Co}_{2.4}\text{Sb}_{12}$
单胞原子量	1778.31
空间群	$Im\bar{3}$
晶格常量/nm	0.9118
单胞体积/ nm^3	0.7756
密度/ g/cm^3	7.80
粉末颜色	灰色
X 射线	$\text{CuK}\alpha$
单色仪	石墨
2θ 区间/(°)	10.00—130.00
步长/(°)	0.01
计数时间/(s/step)	4
温度/°C	20
可靠性因子	
R_1	0.0481
R_F	0.0373
S	1.17

表 2 $\text{Ba}_{0.61}\text{Fe}_{1.6}\text{Co}_{2.4}\text{Sb}_{12}$ 化合物的结构参量

原子种类	原子位置	原子占有率	x	y	z	$B/10^{-2} \text{ nm}^2$
Ba	2a	0.60	0.00	0.00	0.00	0.61
Fe/Co	8c	1.00	0.25	0.25	0.25	0.12
Sb	24g	1.00	0.00	0.1600(0)	0.3380(2)	0.16

图 3 示出 Ba 填充分数及 Fe 含量对 $\text{Ba}_y\text{Fe}_{x-y}\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物晶格常量的影响。由图 3 可见,当 Fe 含量 $x=1.6$ 时,在 Ba 填充分数 $y < 0.61$ 时,立方晶胞的晶格常量(a)随 Ba 填充分数增大而线性增大,当 $y > 0.61$ 时,晶格常量(a)几乎为常量。这些结果表明,在 $\text{Ba}_y\text{Fe}_{1.6}\text{Co}_{2.4}\text{Sb}_{12}$ 化合物中,Ba 的最大填充分数(y_{\max})(固溶度)约为 0.61。当 $x=1.0$ 时,Ba 的填充分数对晶格常量的影响与 $x=1.6$ 时有类似的倾向,但 $\text{Ba}_y\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$ 的晶格常量及 Ba 的最大填充分数均小于 $\text{Ba}_y\text{Fe}_{1.6}\text{Co}_{2.4}\text{Sb}_{12}$ 的。

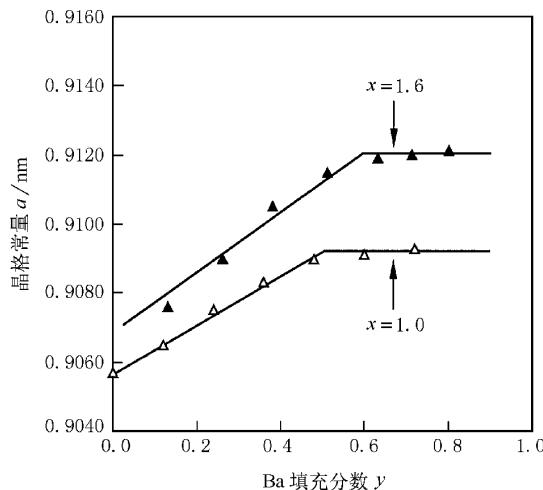


图 3 Ba 填充分数对 $\text{Ba}_y\text{Fe}_{x-y}\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物晶格常量的影响

Fe 含量对 $\text{Ba}_y\text{Fe}_{x-y}\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物中 Ba 最大填充分数的影响如图 4 所示。作为比较, $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 中 Ce 最大填充分数和 Fe 含量的关系也示于图 4。由图 4 可见,Ba 最大填充分数随 Fe 含量的增大线性增大。在相同 Fe 含量时,在 $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物中,Ba 最大填充分数大于 Ce 最大填充分数。例如,当 $x=0$ 和 1.0 时,在 $\text{Ba}_y\text{Fe}_{x-y}\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 中 Ba 最大填充分数分别为 0.35 和 0.5,而在 $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 中 Ce 最大填充分数分别为 0.067 和 0.31。这是由于 Ba(+2) 和 Ce(+3) 不同的离子价所引起的。但是 Ba 和 Ce 最大填充分数的差异不是简单地根据离子价差按比例变

化,即在低 Fe 含量时,Ba 和 Ce 的最大填充分数的差大于在高 Fe 含量时两者的差。当 Fe 含量增大时, $y_{\max}(\text{Ba})$ 和 $y_{\max}(\text{Ce})$ 的差减小。在 $x = 4$ 时,Ba 和 Ce 的填充极限均接近 1。引起在离子价和填充分数之间的这种非线性关系的原因目前还不清楚,有待于进一步从晶体及能带结构方面进行研究。以上结果表明,在低 Fe 含量时,与 $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 相比,Ba 作为填充原子时,可以在更宽的范围内控制 Ba 的填充量,进而可以在更广的组成范围内控制,调整和优化载流子的浓度及材料的热电性能。

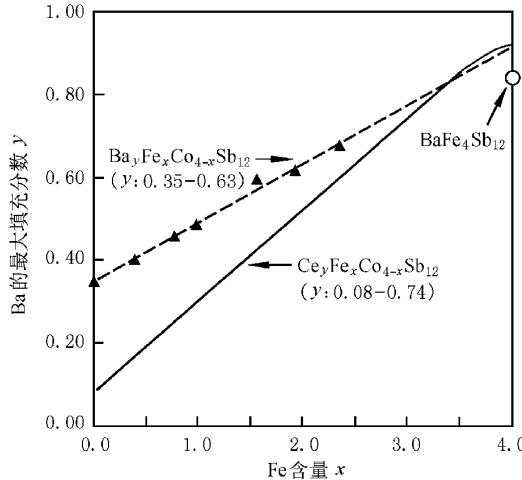


图 4 Ba 的最大填充分量和 Fe 含量的关系

图 5 示出 Ba 填充分数达到最大值(y_{\max})时 $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格常量和 Fe 含量的关系。为了比较,Ce 填充分数达到最大值时 $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 及 CoSb_3 的晶格常量也示于图 5。

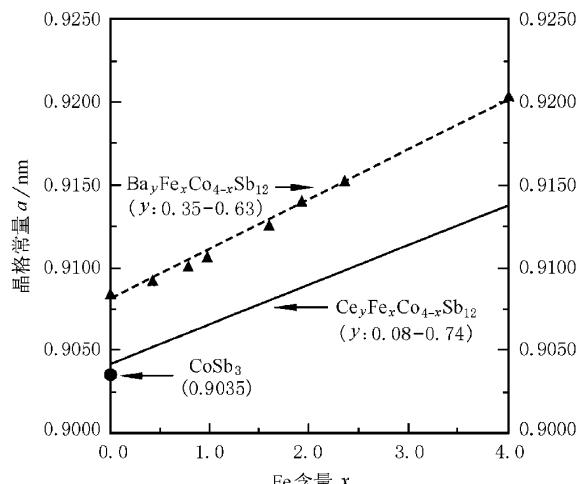


图 5 Fe 含量对 $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物晶格常量的影响

从图 5 可以看出,当 Ba 填充量达到最大值时, $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格常量随在 Co 的位置 Fe 置换量的增大而线性增大,这起因于 Fe^{2+} 的离子半径(0.074 nm)大于 Co^{3+} 的离子半径(0.063 nm)。在相同 Fe 含量时,填充 Ba 的化合物($\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$)的晶格常量远大于填充 Ce 的化合物($\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$)的晶格常量,这是由于 Ba^{2+} 的离子半径(0.134 nm)大于 Ce^{3+} 的离子半径(0.103 nm)。由此可见,不同的置换和填充原子对 skutterudite 化合物的结构有着不同的影响。

4 结 论

本文以 Ba 作为填充原子,在 $x = 0—3.0$, $y = 0—0.7$ 的组成范围内,用多步固相反应法合成了单相的 $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物。用 Rietveld 方法对其结构的精确化结果表明:合成的 $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物具有填充式 skutterudite 结构。精确化所得到的 Ba 填充率与 ICPES 分析结果非常符合;Ba 的热振动参量比 Sb,Fe/Co 的大,表明在 $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物中 Ba 具有扰动效果。 $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 的晶格常量随 Ba 填充分数及 Fe 含量的增大而增大,并大于 Ce 作为填充原子时 $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格常量。在 $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的 Sb 的 20 面体空洞中,Ba 的最大填充分数随 Fe 含量增大而增大,并明显地高于 Ce 的填充分数,特别是在低 Fe 含量时。因此,Ba 作为填充原子时,可在更宽的范围内控制 Ba 的填充量和调整载流子的浓度,进而在更广的组成范围内优化材料的热电性能。关于 $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的热电性能正在进一步研究中。

- [1] B. T. Schmidt, G. Kliche, H. D. Lutz, *Acta Cryst.*, **A43**(1987), 1678.
- [2] D. Jung, M. H. Whangbo, S. Alvarez, *Inorg. Chem.*, **29**(1990), 2252.
- [3] B. C. Sales, D. Mandrus, R. K. Williams, *Science*, **272**(1996), 1325.
- [4] B. C. Sales, D. Mandrus, B. C. Chakoumakos, V. Keppens, J. R. Thompson, *Phys. Rev.*, **B56**(1997), 15081.
- [5] N. T. Stetson, S. M. Kauzlarich, H. Hope, *J. Solid State Chem.*, **91**(1991), 140.
- [6] X. F. Tang, L. D. Chen, T. Goto, T. Hirai, *Jap. J. Inst. Metals*, **63**(1999), 1412.

- [7] B. X. Chen ,J. H. Xu ,C. Uher ,D. T. Morelli ,G. P. Meisner J. Ehrlich *J. Appl. Phys.* ,**79**(1996), A002.
- [8] P. Fleurial ,T. Caillat ,A. Borshchevsky ,*Phys. Rev.* ,**B55** (1997), 1476.
- [9] B. C. Chakoumakos ,B. C. Sales ,D. Mandrus ,V. Keppens ,*Acta Cryst.* ,**B55**(1999) 341.
- [10] G. S. Nolas ,J. L. Cohn ,G. A. Slack ,*Phys. Rev.* ,**B58**(1998), 164.
- [11] G. P. Meisner ,D. T. Morelli ,S. Q. Hu ,J. H. Yang ,C. Uher ,*Phys. Rev. Lett.* ,**80**(1998) 3551.
- [12] D. J. Singh ,I. I. Mazin ,*Phys. Rev.* ,**B56**(1997), 1650.
- [13] J. P. Fleurial ,T. Caillat ,A. Borshchevsky ,In Proc. 16th Inter. Conf. on Thermoelectrics. Piscataway ,USA ,IEEE(1997), pp. 1—11.
- [14] D. Braun ,W. Jeitschko ,*J. Less-Common Metals* ,**72**(1980), 147.
- [15] D. T. Morelli ,G. P. Meisner ,B. X. Chen ,S. Q. Hu ,C. Uher ,*Phys. Rev.* ,**B56**(1997), 7376.

SOLID STATE REACTION SYNTHESIS AND STRUCTURE OF FILLED SKUTTERUDITE COMPOUNDS $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$

TANG XIN-FENG¹⁾ CHEN LI-DONG¹⁾ T. GOTO¹⁾ T. HIRAI¹⁾ YUAN RUN-ZHANG²⁾

¹⁾ Institute for Materials Research ,Tohoku University ,Sendai 980-8577 Japan)

²⁾ State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing ,Wuhan University of Technology ,Wuhan 430070 ,China)

(Received 12 May 2000 ; revised manuscript received 12 June 2000)

ABSTRACT

$\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ ($x = 0—3.0$, $y = 0—0.7$) were synthesized by a two-step solid state reaction method. The results of Rietveld refinement demonstrated that $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ synthesized possesses a filled skutterudite structure. The filling fraction of Ba obtained by Rietveld refinement agreed well with the composition obtained by inductively coupled plasma emission spectroscopy. Thermal parameters (B) of Ba was larger than that of Sb , and Fe/Co , indicating that Ba “ rattles ” in Sb-icosahedron voids. The lattice constants of $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ increased with increasing Ba filling fraction and Fe content. The maximum filling fraction of Ba (y_{\max}) in $\text{Ba}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ increased with increasing Fe content , and was found to be rather greater than that of Ce of La in $\text{Ln}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$. The y_{\max} varied from 0.35 to near 1.0 when Fe content (x) changed from 0 to 4.0.

Keywords : filled skutterudite compound , solid state reaction

PACC : 6166 8120