熱電材料 $\text{Ce}_x\text{Fe}_{8-y}\text{Ni}_y\text{Sb}_{24}$ の HREM 観察

長崎大学工学部 羽坂 雅之 森村 隆夫

Fig. 1 (a) $\text{Ce}_2\text{Fe}_7\text{NiSb}_{24}$, (b) $\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_5\text{Ni}_3\text{Sb}_{24}$ の[100]高分解能電子顕微鏡像を上段, シミュレーション像および単位胞の投影図を下段に示す. 試料厚さ 4 nm, ディフォーカス量 -25 nm. Ce(●), Fe, Ni(●), Sb(○).

Fig. 2 (a) $\text{Ce}_2\text{Fe}_7\text{NiSb}_{24}$, (b) $\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_5\text{Ni}_3\text{Sb}_{24}$ の[110]高分解能電子顕微鏡像を上段, シミュレーション像および単位胞の投影図を下段に示す. 試料厚さ 7 nm, ディフォーカス量 -48 nm. Ce(●), Fe, Ni(●), Sb(○).

エネルギー変換効率の高い熱電材料は, 大きなゼーベック係数を保ったまま, 金属結晶のように電導度が大きく, アモルファスのように熱伝導度が小さいという, 両立困難にも思える特性を合わせ備えなければならない. 遷移元素とアンチモンを主元素とするスクッテルダイトは, 希土類元素を含有するときこのような望ましい特性を持つようになるため, 最近, 熱電材料として開発が期待されている⁽¹⁾⁽²⁾.

Fig. 1 に 873 K で 3.6 ks 加熱した $\text{Ce}_2\text{Fe}_7\text{NiSb}_{24}$ と $\text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_5\text{Ni}_3\text{Sb}_{24}$ スピンキャストリボンの[100]高分解能像を示す. 高分解能像はスクッテルダイトの原子配列と良く対応している. Ce 量の違いによる高分解能像の相違は殆ど無く, Ce 位置は明瞭に定まらないが, Ce 量が多い場合スクッテルダイト格子中の隙間位置の暗い部分がわずかに広がっており, Ce が占有していることが伺える.

Fig. 1 に示したものと同スクッテルダイトの[110]高分解能像を **Fig. 2** に示す. 高分解能像は Ce 量の違いによって互いに異なっている. すなわち, Ce 量が少ない場合隙間の位置(矢印)が明るく輝いて

いるのに対して, Ce 量が多い場合暗くなり, Ce が隙間にあることをはっきりと見て取れる. また, Ce 量が多い場合 Ce 位置を中心にして 2 つの輝点に分裂している. この分裂は, Sb が作る 4 角形が正方形からわずかにずれていることによる. Ce の分布については, Ce の量によらず, ほぼ均一であり, Ce 量が多い個所と少ない個所がはっきりと混在している様子は見られない.

高分解能像は, スクッテルダイト中の各原子の配列を観察し, 格子の隙間を埋める希土類元素の分布状況と各原子の格子座標のわずかなずれを解析するために有効であり, 優れた熱電材料の開発を構造的立場から進める上で重要である.

文 献

- (1) J. P. Fleurial, T. Caillat and A. Borshchevsky: Proc. 16th Int. Conf. on Thermoelectrics, IEEE, (1997), 1-11.
- (2) H. Kitagawa, M. Hasaka, T. Morimura, H. Nakashima and S. Kondo: Materials Res. Bull., 35(2000), 185-192.

(2000年 8 月10日受理)

HREM Observations of Thermoelectric Materials $\text{Ce}_x\text{Fe}_8\text{Ni}_{8-y}\text{Sb}_{24}$; Masayuki Hasaka, Takao Morimura (Department of Materials Science and Engineering, Nagasaki University, Nagasaki)

Keywords: skutterudite, thermoelectric property, high resolution electron microscopy
TEM specimen preparation: crushed powder TEM utilized: JEM-2010(200 kV)