

Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) と La_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) の P 型熱電特性

中津川 博^{1,*1} 窪田 正照^{2,*2} 齋藤 美和³

¹横浜国立大学大学院工学研究院

²横浜国立大学大学院工学府

³神奈川大学工学部物質生命化学科

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 79, No. 11 (2015), pp. 597-606

Special Issue on Progresses in the Development of Thermoelectric Materials: New Analyses and New Materials

© 2015 The Japan Institute of Metals and Materials

P-Type Thermoelectric Properties of Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) and La_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3)

Hiroshi Nakatsugawa^{1,*1}, Masaki Kubota^{2,*2} and Miwa Saito³

¹Graduate School of Engineering, Yokohama National University, Yokohama 204-8501

²Graduate School of Engineering, Yokohama National University, Yokohama 204-8501

³Department of Materials and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University, Yokohama 221-8686

In this study, polycrystalline samples of Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) and La_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) were synthesized using a conventional solid-state reaction method. We investigated crystal structure, magnetic susceptibility (χ), and P-type thermoelectric properties, such as electrical resistivity (ρ), Seebeck coefficient (S), and thermal conductivity (κ), as a function of temperature (T) or Sr content (x). The perovskite structure at room temperature showed orthorhombic $Pbnm$ phases for all samples. The samples for Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) showed the ferromagnetic-like ground state below Curie temperature. Conversely, the samples for La_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) showed the antiferromagnetic-like ground state below Néel temperature. Although the samples for Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ ($x=0.1$ and 0.2) showed a large positive S below room temperature, the carrier type changed from hole-like to electron-like behavior above 1000 K and 500 K, respectively. On the other hand, the samples for La_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) showed a large positive S over the whole temperature range. The largest dimensionless figure of merit (ZT) in the specimen for La_{0.7}Sr_{0.3}FeO₃ was attaining a maximum value of 0.14 at 1000 K, by a decrease in both ρ and κ , and an increase in S . Recently, the coefficient of linear thermal expansion of La_{1-x}Sr_xFeO₃ has achieved the value which is equivalent to that of N-type CaMnO₃. We expect that La_{0.7}Sr_{0.3}FeO₃ is one of the candidate P-type materials for the oxide thermoelectric elements consisting of the same type of crystal structure. [doi:10.2320/jinstmet.JA201516]

(Received May 1, 2015; Accepted May 26, 2015; Published November 1, 2015)

Keywords: thermoelectric properties, magnetic properties, perovskite structure, dimensionless figure of merit, Heikes formula

1. 緒 言

熱電変換技術に基づいた熱電発電は、発電所や自動車が出す排熱を電気エネルギーに直接変換する排熱回収技術であり、持続発展可能な社会に不可欠なエネルギー循環システムの中核技術の一つである。排熱の一部を電気エネルギーに変換するために用いられる材料は、高温大気中で長時間化学的に安定であることが求められる。また、広く自家用車に搭載するなら熱電変換材料は地球上に豊富に存在し比較的無毒の元素から構成された材料であるべきである。以上のような観点から、モジュール製造にセラミックプロセスが低コストで流用でき、酸化防止膜などを施さずとも高温大気中や火

炎中で安定稼働が期待できる無毒の元素から構成される酸化物は、熱電変換材料として、極めて魅力的な材料である。しかしながら、イオン結合性の強い酸化物は、原子間の軌道の重なりが小さく局在しやすいため、共有結合性の強い化合物半導体と比較して、一般に、キャリア移動度が2~3桁小さい。また、酸化物に代表されるセラミックスは金属と比較して靱性が1~2桁小さく脆い。さらに、酸化物は軽い酸素原子と金属原子とから構成されるため、一般に、結晶中を伝わる音速が速く格子熱伝導率が高い。よって、これまで酸化物は熱電変換材料の候補としては除外されてきた。

1997年に寺崎ら¹⁾によって発見された層状Co酸化物Na_xCoO₂の高い熱起電力(室温で $S=100\mu\text{V K}^{-1}$)と低い電気抵抗率(室温で $\rho=2\mu\Omega\text{ m}$)が熱電発電へ応用可能な優れたP型熱電変換材料の有力候補として注目を集めたことを契機に、遷移金属酸化物に代表される『強相関電子系の熱電変換材料への応用』は、スラック²⁾が理論的に提唱した『熱的に

*1 Corresponding author, E-mail: naka@ynu.ac.jp

*2 横浜国立大学大学院生(Graduate Student, Yokohama National University)

はガラスで電氣的には結晶』という概念と同様、熱電変換材料の設計指針の一つとして確立した。Na_xCoO₂が高い熱電特性を示す理由は、価電子帯である狭いバンド幅の Co *t*_{2g} バンドによって高い状態密度がフェルミエネルギー付近に存在するため、 $\sim 10^{27} \text{ m}^{-3}$ という金属並みの高いキャリア密度であるにもかかわらず通常金属より 1桁大きい巨大な熱起電力を示すからであり、電子比熱係数 $40 \sim 50 \text{ m J mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ より見積られる重い有効質量 $m^* \sim 10m_e$ (m_e : 静止質量)が示唆するとおり、強相関電子系であることが強く起因している³⁾。Na_xCoO₂の発見に続いて、一連の優れた P 型熱電特性を示すミスフィット層状 Co 酸化物が報告され⁴⁻¹⁵⁾、その内、最も代表的な層状 Co 酸化物は [Ca₂CoO₃]_{0.62}CoO₂ である。多結晶でも、高い熱起電力 ($S = 130 \mu\text{V K}^{-1}$) と低い電気抵抗率 ($\rho = 0.15 \text{ m } \Omega \text{ m}$) という、高い P 型熱電特性を室温で示すことが報告されている⁵⁾。これら一連の層状 Co 酸化物は、電気伝導を担う CdI₂ 型の六方晶 CoO₂ 層と部分的に欠損した Na 層あるいは岩塩型のブロック層¹⁶⁾が交互に積層した構造を有しており、CoO₂ 層の三角格子とブロック層の四角格子が不整合に積層する複合結晶でもあるので、総称してミスフィット構造と呼ばれており、低い熱伝導率の起源の一つと考えられている。実際、いずれの系においても熱伝導率は $1 \sim 5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の比較的低い値が測定されており、多結晶試料中の結晶粒界によるフォノンの散乱効果も考えられるが、ブロック層の複雑性が追加されるのに伴い格子熱伝導率が減少する明確な相関関係が報告されている¹⁷⁾。

遷移金属酸化物に代表される強相関電子系が巨大熱起電力を示す起源として、キャリア輸送現象に 3*d* 電子配置のスピンの軌道自由度に基づくエントロピー流れが伴うことが強く起因している。3*d* 軌道は空間に局在して存在しているため、一般に、3*d* 電子間のクーロン斥力 *U* が非常に強く、3*d* スピンは各遷移金属サイト上に有効磁気モーメント μ_{eff} として局在している。したがって、層状 Co 酸化物では、低スピン Co³⁺ (*t*_{2g}⁶) 上に 1 つの軌道自由度と 1 つのスピンの自由度、低スピン Co⁴⁺ (*t*_{2g}⁵) 上に 3 つの軌道自由度と 2 つのスピンの自由度が局在している。よって、層状 Co 酸化物では低スピン Co³⁺ と低スピン Co⁴⁺ の混合原子価状態にあるので、キャリア輸送現象に Co³⁺ のスピンの軌道自由度 $g_3 = 1$ と Co⁴⁺ のスピンの軌道自由度 $g_4 = 6$ に基づくエントロピー流れが伴う。ここで、ボルツマン輸送方程式より熱起電力 *S* は、

$$S = \frac{1}{-eT} \frac{\int \sigma(E) E \left(-\frac{\partial f_F}{\partial E} \right) dE}{\int \sigma(E) \left(-\frac{\partial f_F}{\partial E} \right) dE} + \frac{\mu}{eT} \quad (1)$$

と表される。また、 $\sigma(E) = e^2 v l D$ はエネルギー *E* の電子が電気伝導率 $\sigma = \rho^{-1}$ に寄与する能力を表すスペクトル伝導度、*f_F* はフェルミ分布関数、 μ は化学ポテンシャル、*v* は群速度、*l* は平均自由行程、*D*(*E*) は状態密度である。さらに、狭いバンド幅 *W* に対し高温極限 ($W \ll k_B T$) を仮定すると、エネルギー *E* の電子の平均運動エネルギー *t* が $t < W$ の関係にあるのに対し、化学ポテンシャルは高温極限では $\mu \gg W$ の関係にある必要があるため、 $t \sim E \ll \mu$ より式(1)は

$$S \cong \frac{\mu}{eT} = \frac{k_B}{e} \left(\frac{\partial \ln g}{\partial N} \right)_{E, V} \quad (2)$$

と近似される。ここで、系のエントロピーをボルツマンの式に基づき全状態数 *g* の対数として $k_B \ln g$ としている。ハイクス^{18,19)}は *U* が十分強く各サイトに一個の電子しか配置できないスピン自由度 2 の強相関電子系について全状態数 *g* を

$$g = 2^M \frac{N_A!}{M!(N_A - M)!} \quad (3)$$

と置くことにより高温極限での熱起電力 *S* を

$$S \cong -\frac{k_B}{e} \ln \left(2 \frac{1-x}{x} \right) \quad (4)$$

と定式化した。ここで、 $x = \frac{M}{N_A}$ であり、式(4)はハイクスの式と呼ばれている。小椎八重ら^{20,21)}はこのハイクスの式を拡張し、低スピン Co³⁺ と低スピン Co⁴⁺ の混合原子価状態に対して全状態数 *g* を

$$g = g_3^{N_A - M} g_4^M \frac{N_A!}{M!(N_A - M)!} \quad (5)$$

と置くことにより高温極限での熱起電力 *S* を

$$S \cong -\frac{k_B}{e} \ln \left(\frac{g_3}{g_4} \frac{x}{1-x} \right) \quad (6)$$

と定式化した。ここで、 $x = \frac{M}{N_A}$ は低スピン Co⁴⁺、すなわち、正孔濃度を表している。よって式(6)より、熱起電力の絶対値が *x* に強く依存し、 $x = 0.5$ では、スピンの軌道自由度に基づくエントロピーの流れが $154 \mu\text{V K}^{-1}$ の熱起電力の付加として観測されることが期待できる。小林ら²²⁾は、高スピン Mn³⁺ (*t*_{2g}^{3e_g1}); $g_3 = 10$ と高スピン Mn⁴⁺ (*t*_{2g}³); $g_4 = 4$ の混合原子価状態に対して式(6)を適用し、 $-79 \mu\text{V K}^{-1}$ の熱起電力の付加が期待されることを示している。ただし、電子-格子相互作用が支配的となりポーラロンの形成とヤーンテラー効果によって *e_g* 軌道の縮退が解けると、高スピン Mn³⁺ のスピンの軌道自由度が $g_3 = 10$ から $g_3 = 5$ へ減少し、熱起電力の付加は $-19 \mu\text{V K}^{-1}$ になる。同様に、 $x = 0.5$ では、高スピン Fe³⁺ (*t*_{2g}^{3e_g2}); $g_3 = 6$ と高スピン Fe⁴⁺ (*t*_{2g}^{3e_g1}); $g_4 = 10$ の混合原子価状態に対して式(6)を適用すると $44 \mu\text{V K}^{-1}$ の熱起電力が付加されることが理解される。

現在、N 型の熱電特性を示す酸化物熱電変換材料として期待されているのは、ワイドギャップ縮退半導体である ZnO と強相関電子系の CaMnO₃ がある。前者は Al が最適ドーピングされたウルツ鉱型構造の ZnO であり、その高い共有結合性から移動度の増大が期待され、1000 K で $ZT = 0.3 \sim 0.4$ 程度の熱電性能を示すことが報告されている²³⁻²⁵⁾。ただし、熱伝導率が高くその低減化が課題である。後者はペロフスカイト型 Mn 酸化物 CaMnO₃ で、Ca サイトを Yb で部分置換することにより 1000 K で $ZT = 0.16$ の N 型熱電特性²⁶⁾、Ca サイトを Bi で、Mn サイトを V で部分置換することにより 1000 K で $ZT = 0.21$ の N 型熱電特性を示すことが報告されている²⁷⁾。また、Mn サイトを Mo で部分置換した CaMnO₃ を N 型脚に、Ca サイトを Bi で部分置換した

[Ca₂CoO₃]_{0.62}CoO₂ を P 型脚に使用して、酸化物熱電変換モジュールの性能評価も報告されており、2.0%の最大エネルギー変換効率が見積もられている一方で、アルミナ基板と素子との間の熱応力によって N 型脚が破断するという報告もある²⁸⁾。その一つの要因として各脚間の熱膨張率の相違が挙げられる。実際、P 型脚 [Ca₂CoO₃]_{0.62}CoO₂ および N 型脚 CaMnO₃ の線膨張率はそれぞれ 373 K から 1173 K の温度範囲で 8~9 × 10⁻⁶ K⁻¹ および 11~13 × 10⁻⁶ K⁻¹ と測定され、P 型脚より N 型脚の方が高熱膨張率であることが報告されている²⁸⁾。長澤らも [Ca₂CoO₃]_{0.62}CoO₂ の線膨張率を同温度範囲で測定しており、9~10 × 10⁻⁶ K⁻¹ であることを報告している²⁹⁾。しかしながら、より熱膨張率の近い材料同士で PN 素子が構成されるのが理想である。本研究では、N 型脚を部分置換された CaMnO₃ に固定し、P 型脚をペロフスカイト型酸化物の中から材料探索して、単一母相あるいは同一結晶構造の PN 素子で構成された酸化物熱電変換モジュールの可能性を検討した。具体的には、高スピン Mn³⁺ と高スピン Mn⁴⁺ の混合原子価状態において、高スピン Mn³⁺ リッチの系では高スピン Mn *e_g* 軌道のエネルギーバンドに正孔がキャリアとして導入されることが期待されるので、単一母相の PN 素子の P 型脚の候補として Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) の多結晶試料を作製し P 型脚の候補としての可能性を検討する。さらに、同一結晶構造の PN 素子の P 型脚の候補として La_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) の多結晶試料を作製し P 型脚の候補としての可能性も検討する。特に、La_{1-x}Sr_xFeO₃ (x=0 および 0.1) の線膨張率が、x=0 では 473 K から 1193 K の温度範囲で 11~12 × 10⁻⁶ K⁻¹、x=0.1 では 448 K から 773 K の温度範囲で 12~14 × 10⁻⁶ K⁻¹ と報告されているので³⁰⁾より熱膨張率の近い材料同士で PN 素子を構成することが期待される。本研究では、これらの多結晶試料について電気抵抗率、熱起電力、ホール係数、および、熱伝導率の温度依存性を測定し、無次元性能指数 ZT を用いた熱電性能評価を行った。さらに、結晶構造解析および磁化率測定を行い、これらの多結晶試料の熱電特性と結晶構造および磁気特性との関連性についても考察した。

2. 実験方法

多結晶試料 Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) および La_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) は一般的な固相反応法を用いて、それぞれ、窒素雰囲気中 1673 K および酸素雰囲気中 1523 K で焼成した。粉末 X 線回折データは CuKα (λ = 1.542 Å) 線を用いた回折計 (RINT2500, リガク製) を使用して測定した。結晶構造パラメーターは、2θ = 10° ~ 90° の範囲を 0.02° 走査ステップで測定した粉末 X 線回折データに対して RIETAN-FP プログラム³¹⁾を用いたリートベルト解析により最適化した。

電気抵抗率 ρ とゼーベック係数 S は、80~395 K の温度範囲で ResiTest8300 (東陽テクニカ製) を用いて測定し、室温~1073 K の温度範囲で ZEM-3 (アドバンス理工製) を用いて測定した。ホール係数 R_H は、試料に垂直に 0.85 T の外部磁場を印加し、250~390 K の温度範囲で ResiTest8300

(東陽テクニカ製) を用いて測定した。ホール散乱因子は単一キャリアモデルに従うと仮定し、キャリア密度は 1/(e|R_H|) から、ホール移動度は |R_H|/ρ から計算した。ここで、e は電気素量である。

熱伝導率 κ は、熱拡散率 α、比熱 C_V、および、バルク密度 d の積 κ = dαC_V より見積もられる。バルク密度 d は、室温でアルキメデス法を用いて SMK-401 (島津製作所製) を使用して測定した。多結晶試料 Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) の相対密度はそれぞれ、92% (x=0.1)、92% (x=0.2) および、95% (x=0.3) であった。また、多結晶試料 La_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) の相対密度はそれぞれ、77% (x=0.1)、84% (x=0.2) および、84% (x=0.3) であった。比熱 C_V は、室温~323 K の温度範囲で示差走査熱量計 (X-DSC7000, 日立ハイテクサイエンス製) を用いて測定した。多結晶試料 Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) の比熱はそれぞれ、760 J kg⁻¹ K⁻¹ (x=0.1)、580 J kg⁻¹ K⁻¹ (x=0.2) および、440 J kg⁻¹ K⁻¹ (x=0.3) であった。また、多結晶試料 La_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) の比熱はそれぞれ、450 J kg⁻¹ K⁻¹ (x=0.1)、380 J kg⁻¹ K⁻¹ (x=0.2) および、350 J kg⁻¹ K⁻¹ (x=0.3) であった。熱拡散率 α は、573~1073 K の温度範囲でレーザーフラッシュ法³²⁾を用いて TC-7000 (アドバンス理工製) を使用して測定した。

磁化率 χ は、ゼロ磁場で冷却して 1 T の外部磁場を印加し、5~350 K の温度範囲で超電導量子干渉素子 (MPMS, カンタムデザイン社製) を用いて温度増加に伴う磁化率 χ を測定した。

3. 結果と考察

3.1 結晶構造

Fig. 1 に多結晶試料 Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) および La_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) の粉末 X 線回折パターンを示した。すべての試料は単相の斜方晶ペロフスカイト構造を取ることを示しており、空間群 *Pbnm* を用いて構造解析を行った。ただし、La_{1-x}Sr_xFeO₃ は x ≤ 0.2 では斜方晶 (*Pbnm*) であるが x ≥ 0.4 では菱面体晶 (*R3c*) であり、x = 0.3 では両者の二相共存状態にあることが報告されている³⁰⁾。したがって、La_{0.7}Sr_{0.3}FeO₃ に関しては空間群 *Pbnm* および *R3c* を用いたそれぞれの構造解析を行った。

Table 1 に示すとおり、結晶構造パラメーターは RIETAN-FP プログラム³¹⁾を用いたリートベルト解析により最適化された。本研究では、等方性原子変位パラメーター B を陽イオンは 0.5 Å²、陰イオンである O²⁻ イオンは 1.0 Å² と固定して解析を行った。ここで、回折ピークのフィッティングには虎谷の分割擬フォークト関数をプロファイル関数とした。また、重み付けされたパターンの信頼性因子 R_{wp} は、Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) では R_{wp} < 12% にあり精密な解析結果が得られたと言える。La_{0.9}Sr_{0.1}FeO₃ と La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃ は 13% < R_{wp} < 15% にあり、ある程度の解析結果が得られているが、La_{0.7}Sr_{0.3}FeO₃ の空間群 *Pbnm* を用いた解析結果は R_{wp} ≃ 25% であり精密な解析結果は得られなかった。しかし、空間群 *R3c* を用いた解析結果では R_{wp} <

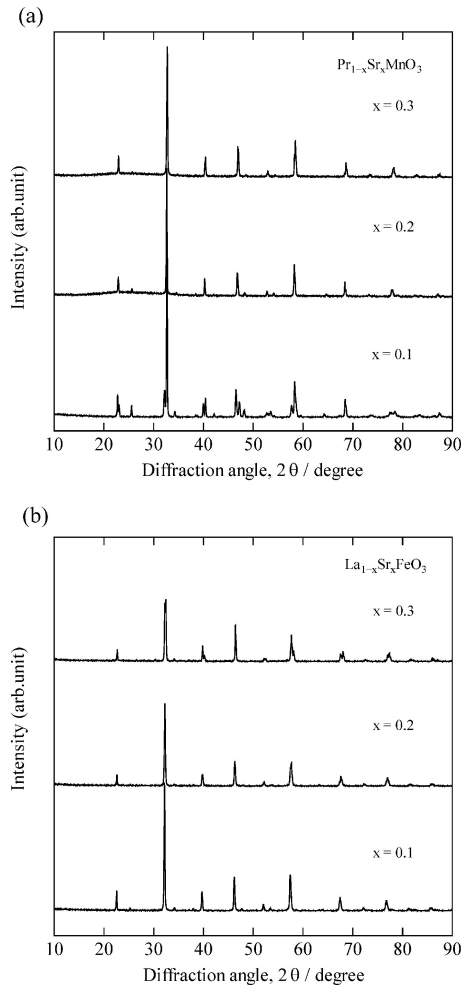


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of (a) $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) and (b) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) at room temperature.

16% が得られたことから、作製した多結晶試料 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ は、斜方晶 ($Pbnm$) よりも菱面体晶 ($R\bar{3}c$) の方が支配的であると考えられる。さらに、斜方晶ペロフスカイト構造の酸素八面体の歪みを特徴付ける $\text{Mn}(\text{Fe})\text{-O1}$ と $\text{Mn}(\text{Fe})\text{-O2}$ 距離、および、 $\text{Mn}(\text{Fe})\text{-O1-Mn}(\text{Fe})$ と $\text{Mn}(\text{Fe})\text{-O2-Mn}(\text{Fe})$ 角度は、ゴールドシュミット耐性因子³³⁾ および斜方晶因子と一緒に Table 1 に示されている。ここで、ペロフスカイト構造 ABO_3 のゴールドシュミット耐性因子 t は、

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (7)$$

と定義され、理想的な立方晶ペロフスカイト構造である $t=1$ から外れるほど、酸素八面体の歪みの度合い大きさを表している。ここで、 r_A, r_B, r_O はそれぞれ A サイトの陽イオン、B サイトの陽イオン、酸素イオンのイオン半径である。また、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) も $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) も、 x が増加するに従って、 t は 1 に近づく傾向にあり、 x の増加とともに酸素八面体の歪みが緩和される傾向にあることが理解できる。さらに、 $\text{Mn}(\text{Fe})\text{-O1}$ と $\text{Mn}(\text{Fe})\text{-O2}$ 距離は $1.9 \sim 2.0 \text{ \AA}$ でほぼ一定であるが、 $\text{Mn}(\text{Fe})\text{-O1-Mn}(\text{Fe})$ 角度と $\text{Mn}(\text{Fe})\text{-O2-Mn}(\text{Fe})$ 角度は x が増加するに従って増加傾向にあり、 MnO_6 八面体の方が相対的に FeO_6 八面体よりも

大きく歪んでいることが理解できる。実際、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は $x \leq 0.4$ では斜方晶 ($Pbnm$) 相であるが、 $0.4 < x < 0.5$ で斜方晶 ($Ibmm$) 相となり、 $x \geq 0.5$ では正方晶 ($I4/mcm$) 相に構造相転移することが報告されている³⁴⁻³⁶⁾。一方、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ は、前述のとおり、 $x \leq 0.2$ では斜方晶 ($Pbnm$) であるが $x \geq 0.4$ では菱面体晶 ($R\bar{3}c$) であり、 $x=0.3$ では両者の二相共存状態にある³⁰⁾。

3.2 磁化率

Fig. 2 に多結晶試料 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) および $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) のゼロ磁場で冷却し 1 T の外部磁場を印加して 5~350 K の温度範囲で測定した磁化率 $\chi - \chi_0$ の温度依存性を示した。ここで、 χ_0 は温度依存性に寄与しない磁化率であり、磁化率 χ と $1/T$ の関係から $T \rightarrow \infty$ より外挿した磁化率を χ_0 と定義した。 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) は、 $x=0.1, x=0.2$, および $x=0.3$ でそれぞれ 145 K, 168 K, および 271 K でキュリー温度 T_C を示している。これは T_C 以下の温度範囲では強磁性、 T_C 以上の温度範囲では常磁性を示唆しており、Fig. 2(a) には磁化率の逆数 $(\chi - \chi_0)^{-1}$ の温度依存性も同時に示した。常磁性の温度依存性は $\chi = \chi_0 + C/(T - \Theta)$ に従い温度 T に反比例するので、磁化率の逆数 $(\chi - \chi_0)^{-1}$ は傾き $1/C$ で温度 T に比例する。ここで、 C はキュリー定数、 Θ はキュリー温度である。また、Mn サイトの有効磁気モーメント $\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B$ は、

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k_B C}{N_A}} \quad (8)$$

と定義される。ここで、 S, μ_B, k_B, N_A はそれぞれスピン量子数、ボーア磁子、ボルツマン定数、アボガドロ数である。以上より、 C の値から Mn の平均原子価数を見積もることが可能となる。最も広範囲で常磁性が確認される $x=0.1$ で有効磁気モーメント μ_{eff} を見積もると μ_B と得られるので、スピン量子数 $S=1.95$ となる。ここで、高スピン $\text{Mn}^{3+}(t_{2g}^3 e_g^1)$ と高スピン $\text{Mn}^{4+}(t_{2g}^3)$ の混合原子価状態と仮定すると、確かに Mn の平均原子価数が $3.1+$ と見積もられる。 $x=0.2$ および $x=0.3$ でも精度よく見積もるためには、より広範囲の温度範囲で磁化率を測定することが必要である。

一方、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) は 400~600 K 付近の温度範囲でネール温度 T_N が期待される。何故ならば、 LaFeO_3 ($x=0$) は $T_N=738 \text{ K}$ 以下で高スピン $\text{Fe}^{3+}(t_{2g}^3 e_g^2)$ が反強磁性秩序を形成する絶縁体、 SrFeO_3 ($x=1$) は $T_N=134 \text{ K}$ の反強磁性金属、 $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ ($x=2/3$) では高スピン $\text{Fe}^{3+}(t_{2g}^3 e_g^2)$ と高スピン $\text{Fe}^{5+}(t_{2g}^3)$ が 2:1 の比で $T_N=T_{\text{CO}}=207 \text{ K}$ 以下の温度範囲で電荷整列し、 x の増加に伴い T_N が低温側にシフトしているからである³⁷⁻³⁹⁾。Fig. 2(b) には Fig. 3(b) でも示す電気抵抗率 ρ の温度依存性を同時に示した。実際、400~600 K 付近の温度範囲で、温度増加に伴う電気抵抗率 ρ の減少が急速に抑制されているのが確認される。もし、この温度範囲に $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) の T_N が存在するならば、室温以下で強磁性秩序が消失する $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) よりもより広い温度範囲で反強磁性秩序が保持されているということが考えられる。

Table 1 Crystal structure parameters of Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) and La_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) at room temperature.

Samples	Pr _{1-x} Sr _x MnO ₃			La _{1-x} Sr _x FeO ₃			R $\bar{3}c$
	Composition, x	0.1	0.2	0.3	0.1	0.2	
Space group		<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>
Goldschmidt tolerance factor		0.885	0.895	0.905	0.893	0.899	0.905
Orthorhombicity factor: <i>b/a</i>		1.016	1.002	0.995	0.999	1.005	1.010
<i>a</i> (Å)		5.4692(4)	5.4781(3)	5.4797(2)	5.537(9)	5.48(1)	5.85(2)
<i>b</i> (Å)		5.5541(4)	5.4914(3)	5.4550(2)	5.529(9)	5.51(1)	5.91(2)
<i>c</i> (Å)		7.6872(5)	7.7336(4)	7.7113(3)	7.81(1)	7.76(2)	8.29(2)
<i>V</i> (Å ³)		233.51(3)	232.64(2)	230.50(1)	239.3(7)	234(1)	262(1)
Pr/Sr, La/Sr	<i>x</i>	-0.007(0)	-0.006(0)	-0.002(0)	0.9952(5)	1.001(1)	1.002(2)
	<i>y</i>	0.039(0)	0.030(0)	0.019(0)	0.0240(2)	0.0147(2)	0.0024(9)
	<i>z</i>	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250
	<i>B</i> (Å ²)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	<i>g</i>	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Mn, Fe	<i>x</i>	0.500	0.500	0.500	0.000	0.000	0.000
	<i>y</i>	0.000	0.000	0.000	0.500	0.500	0.500
	<i>z</i>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	<i>B</i> (Å ²)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	<i>g</i>	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
O1	<i>x</i>	0.073(1)	0.057(3)	0.063(2)	0.083(5)	0.041(4)	0.03(1)
	<i>y</i>	0.494(1)	0.492(2)	0.501(2)	0.506(2)	0.519(2)	0.551(6)
	<i>z</i>	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250
	<i>B</i> (Å ²)	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
	<i>g</i>	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
O2	<i>x</i>	0.718(1)	0.731(3)	0.718(2)	0.722(3)	0.750(7)	0.757(8)
	<i>y</i>	0.291(1)	0.298(2)	0.277(2)	0.268(4)	0.242(4)	0.241(4)
	<i>z</i>	0.034(0)	0.035(1)	0.034(1)	0.025(3)	0.035(2)	0.027(5)
	<i>B</i> (Å ²)	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
	<i>g</i>	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
<i>R</i> _{wp} (%)		11.841	6.851	6.778	13.861	14.408	25.012
<i>R</i> _p (%)		8.812	5.300	5.075	9.534	10.823	18.663
<i>R</i> _R (%)		12.004	19.290	15.183	12.914	17.687	31.203
<i>R</i> _e (%)		5.367	4.443	4.572	8.920	9.462	8.970
<i>R</i> _B (%)		2.768	5.247	3.925	6.748	9.255	10.435
<i>R</i> _F (%)		1.871	6.238	5.019	5.190	6.200	9.483
(Mn, Fe)-O1 (Å) × 2 (<i>Pbnm</i>), × 6 (<i>R$\bar{3}c$</i>)		1.964(2)	1.959(3)	1.959(2)	2.008(7)	1.956(6)	2.03(1)
(Mn, Fe)-O2 (Å) × 2 (<i>Pbnm</i>)		1.942(8)	1.86(1)	1.94(1)	1.93(2)	1.93(3)	2.02(3)
(Mn, Fe)-O2 (Å) × 2 (<i>Pbnm</i>)		2.032(8)	2.09(1)	1.97(1)	2.00(2)	1.99(3)	2.05(3)
(Mn, Fe)-O1-(Mn, Fe) (deg.)		156.1(6)	161(1)	159.4(8)	153(1)	165(1)	161(4)
(Mn, Fe)-O2-(Mn, Fe) (deg.)		157.3(3)	157.8(6)	159.4(5)	164(1)	163.7(2)	163.7(1)

3.3 電気抵抗率とゼーベック係数

Fig. 3(a)に多結晶試料 Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3)の電気抵抗率 ρ の温度依存性を示した. $x=0.1$ と $x=0.2$ は全温度範囲で半導体的挙動を示し, $x=0.2$ では $T_C=168$ K において ρ の温度依存性に若干の変化が確認される. $x=0.3$ では $T_C=271$ K において金属-絶縁体転移が確認され, 強磁性領域で二重交換相互作用により自由に動き回る e_g 電子が, 常磁性領域では熱散乱によりスモールポーラロンのホッピング伝導に移行する様子が確認される. 一方, Fig. 3(b)には Fig. 2(b)でも示した多結晶試料 La_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) の ρ の温度依存性を示した. ネール温度 T_N が期待される 400 ~ 600 K の温度範囲以下では Pr_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃ や Pr_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ の T_C 以下の温度依存性と同様の变化を示すが, T_N が期待される温度範囲以上では ρ がほぼ一定値を取っている. また, $x=0.3$ では明らかに 800 K 以上で金属的な温度依存性を示しており, ネール温度 T_N が期待される温度範囲以上では, 明らかに半導体的な熱活性化過程からは逸脱していると考えられる.

Fig. 4(a)に多結晶試料 Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3)のゼーベック係数 S の温度依存性を示した. $x=0.1$ は 200 K で $450 \mu\text{V K}^{-1}$ という高い P 型のゼーベック係数を示すが常磁性領域において温度の増加とともに絶対値が減少し 1000 K 以上では N 型に変化している. $x=0.2$ は $T_C=168$ K 付近で $100 \mu\text{V K}^{-1}$ の極大値を取りある程度の高い P 型の熱電特性を示すが, 温度の増加とともに絶対値が減少し 500 K 以上で N 型に変化している. $x=0.3$ では $T_C=271$ K 付近以下では P 型のゼーベック係数が維持されているが, T_C 以上では N 型に変化している. これは, e_g 電子の伝導特性がスモールポーラロン伝導に移行して移動度が熱的に活性化されるためであると考えられる. 小椎八重ら^{20,21)}が定式した式(6)を Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3)に適用して高温極限でのゼーベック係数 S_∞ を見積ると, 高スピン Mn³⁺ ($g_3=10$)と高スピン Mn⁴⁺ ($g_4=4$)の混合原子価状態に対して式(6)を適用し, $x=0.1$, $x=0.2$ および $x=0.3$ でそれぞれ $S_\infty = 110 \mu\text{V K}^{-1}$, $40 \mu\text{V K}^{-1}$ および $-6 \mu\text{V K}^{-1}$ と見積られる. しかしながら, Fig. 4(a)の実験値を高温で外挿すると, それぞれ $S_\infty = -51 \mu\text{V K}^{-1}$, $-35 \mu\text{V K}^{-1}$ および -26

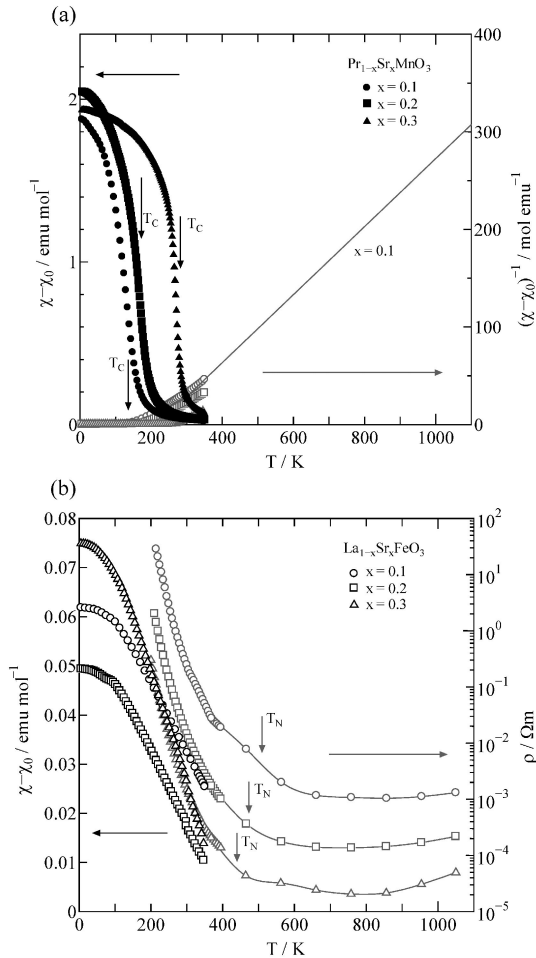


Fig. 2 (a) Temperature dependence of magnetic susceptibility $\chi - \chi_0$ and inverse magnetic susceptibility $(\chi - \chi_0)^{-1}$ for $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$). Arrows show the Curie temperatures T_C . (b) Temperature dependence of magnetic susceptibility $\chi - \chi_0$ and electric resistivity ρ for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$). Arrows show the Néel temperatures T_N .

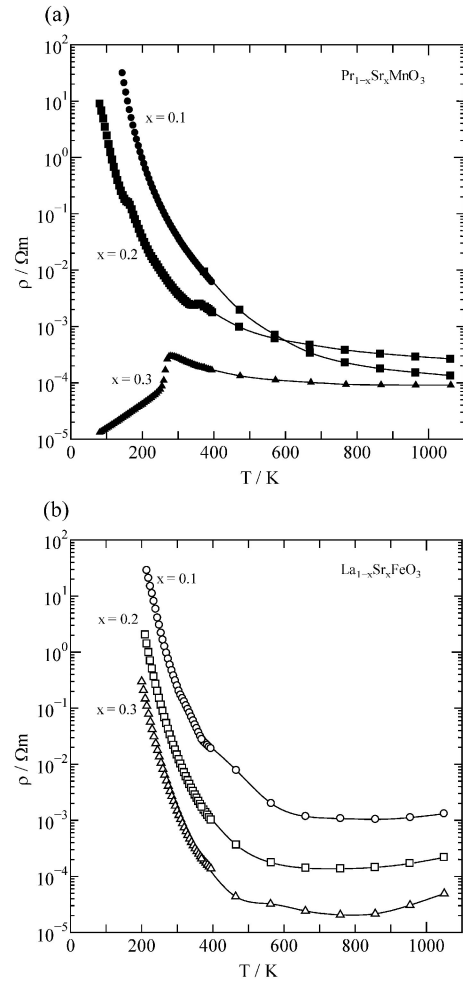


Fig. 3 Temperature dependence of electric resistivity ρ for (a) $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) and (b) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$).

$\mu\text{V K}^{-1}$ となり理論値と実験値との間に不一致が生じている。これは、 T_C 以上で P 型のゼーベック係数の絶対値が減少することによるが、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) と比較して考察すると、室温以下での強磁性秩序の消失と室温以上の移動度の熱活性化過程が P 型のゼーベック係数の絶対値の減少に寄与しているものと考えられる。

一方、Fig. 4(b) に多結晶試料 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) の S の温度依存性を示した。どの試料も室温付近で P 型のゼーベック係数の極大値を取るが、温度増加とともに減少し、 T_N が期待される 400~600 K の温度範囲以上では $x=0.1$, 0.2 および 0.3 でそれぞれ $113 \mu\text{V K}^{-1}$, $62 \mu\text{V K}^{-1}$ および $31 \mu\text{V K}^{-1}$ の一定値を取り、高温側では ρ の温度依存性と同様に温度の増加に対して増加傾向を示している。小椎八重ら^{20,21)} が定式化した式 (6) を $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) にも適用すると、高スピン Fe^{3+} ($g_3=6$) と高スピン Fe^{4+} ($g_4=10$) の混合原子価状態に対して式 (6) を適用し、 $x=0.1$, $x=0.2$ および $x=0.3$ でそれぞれ $S_{\infty} = 233 \mu\text{V K}^{-1}$, $163 \mu\text{V K}^{-1}$ および $117 \mu\text{V K}^{-1}$ と見積もられる。また、Fig. 4(b) の実験値を高温で外挿すると、それぞれ $S_{\infty} = 300 \mu\text{V K}^{-1}$, 250

$\mu\text{V K}^{-1}$ および $210 \mu\text{V K}^{-1}$ となり、理論値の若干の過大評価はあるが、実験値とのある程度の一致が確認される。したがって、高い P 型のゼーベック係数が高温でも保持される条件として、磁気秩序が比較的高温側まで保たれ、 e_g 電子の移動度が熱的に活性化されないことが考えられる。

3.4 キャリア密度とホール移動度

キャリア密度 n とホール移動度 μ を見積もり、その温度依存性を考察するために、試料に垂直に 0.85 T の外部磁場を印加し、250~390 K の温度範囲でホール係数 R_H を測定した。キャリア密度とホール移動度はそれぞれ $n = 1/(e|R_H|)$ と $\mu = |R_H|/\rho$ から見積もられる。Fig. 5(a) に多結晶試料 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) のキャリア密度 n および電気伝導率 σ の温度依存性を示した。全組成でキャリア密度 n および電気伝導率 σ の熱活性化過程が確認されるが、 $x=0.1$, 0.2 および 0.3 のキャリア密度 n の活性化エネルギー E_a はそれぞれ 0.25, 0.08 および 0.03 eV であるのに対し、電気伝導率 σ の活性化エネルギー E_{σ} はそれぞれ 0.18, 0.11 および 0.05 eV であった。どの組成でも両者でよい一致は見られないことから、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) の高温側での電気伝導はキャリア密度だけでなく移動度の熱活性

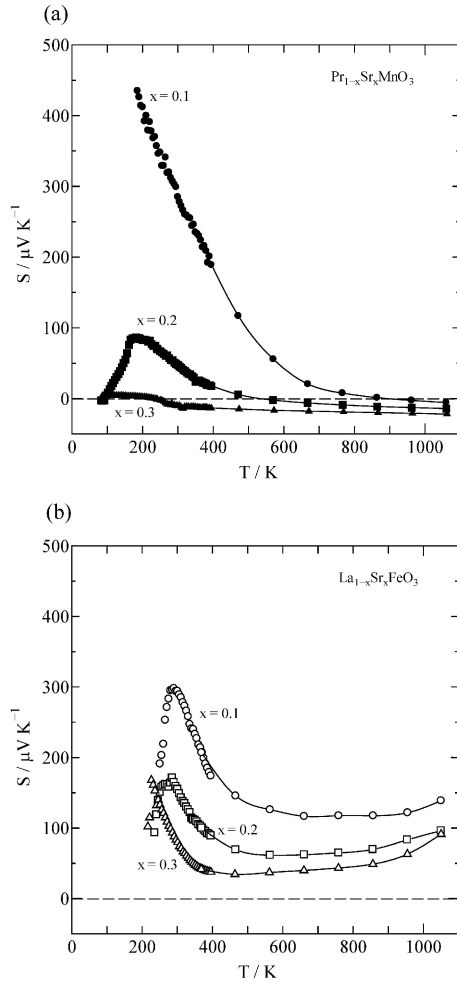


Fig. 4 Temperature dependence of Seebeck coefficient S for (a) Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) and (b) La_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3).

過程も考慮に入れる必要があると考えられる. Fig. 6(a)に Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) のホール移動度 μ および σT の温度依存性を示した. もし, 電気伝導機構がスモールポーラロンのホッピング伝導が支配的であれば, σT の温度依存性は以下の式に従う⁴⁰⁻⁴².

$$\sigma T = en_0 \frac{e\omega_{LO}a^2}{k_B} \exp\left(-\frac{W_H + E_a}{k_B T}\right) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_{\sigma T}}{k_B T}\right) \quad (9)$$

ここで, $n_0 \exp(-E_a/k_B T)$ は単位体積当たりのホッピング伝導しているスモールポーラロン濃度, n_0 は導入された正孔濃度, ω_{LO} は光学フォノンの角振動数, a はスモールポーラロンの最短ホッピング距離, W_H はスモールポーラロンのホッピングエネルギー, $E_{\sigma T}$ は σT の温度依存性から求められる活性化エネルギーである. $x=0.1, 0.2$ および 0.3 の $E_{\sigma T}$ はそれぞれ $0.21, 0.14$ および 0.08 eV であった. $x=0.1$ の移動度 μ は 390 K までの温度範囲では熱活性過程が確認できなかったので電気伝導はキャリア密度の熱活性過程が支配的であると考える. $x=0.2$ は $E_a=0.08$ eV と $W_H=0.04$ eV より両者の和がほぼ $E_{\sigma T}$ に一致することからキャリア密度と移動度の熱活性過程が支配的であると考える. $x=0.3$ では $W_H=0.08$ eV と $E_{\sigma T}=0.08$ eV がよく一致するので移動度の熱活性過程が支配的であると考える.

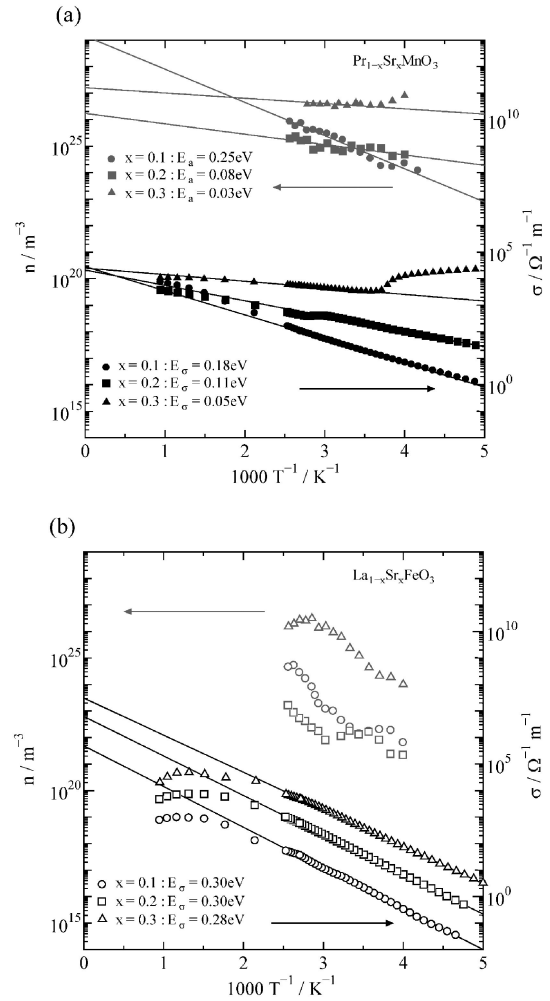


Fig. 5 Arrhenius relations between carrier density n and inverse temperature $1/T$ above 250 K and between electric conductivity σ and $1/T$ above 200 K for (a) Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) and (b) La_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3). The straight lines represent linear portions in the Arrhenius plots.

一方, 多結晶試料 La_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) のキャリア密度 n とホール移動度 μ の温度依存性を Fig. 5(b) と Fig. 6(b) にそれぞれ示した. キャリア密度 n の温度依存性にはどの組成も明確な熱活性過程が確認できなかった. 温度増加に伴う増加傾向は確認されるが 390 K までの温度範囲ではどの組成もアレニウスプロットによる直線関係は得られなかった. 高温での σ の温度依存性も同様にアレニウスプロットによる直線関係から外れ, どの組成も高温で熱活性過程が確認できなかった. さらに, 移動度の温度依存性には温度増加に伴う増加傾向の確認も困難であり, σT の温度依存性にも高温で熱活性過程は確認できなかった. 以上より, T_N が期待される $400 \sim 600$ K の温度範囲以上では電気伝導機構に寄与するキャリア密度と移動度はほぼ一定に保存されるものと考えられる.

3.5 熱伝導率と ZT

無次元性能指数 ZT を見積もり最終的に熱電性能を評価するために, 各多結晶試料の熱伝導率の温度依存性を測定した. Fig. 7 に Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) および La_{1-x}Sr_xFeO₃

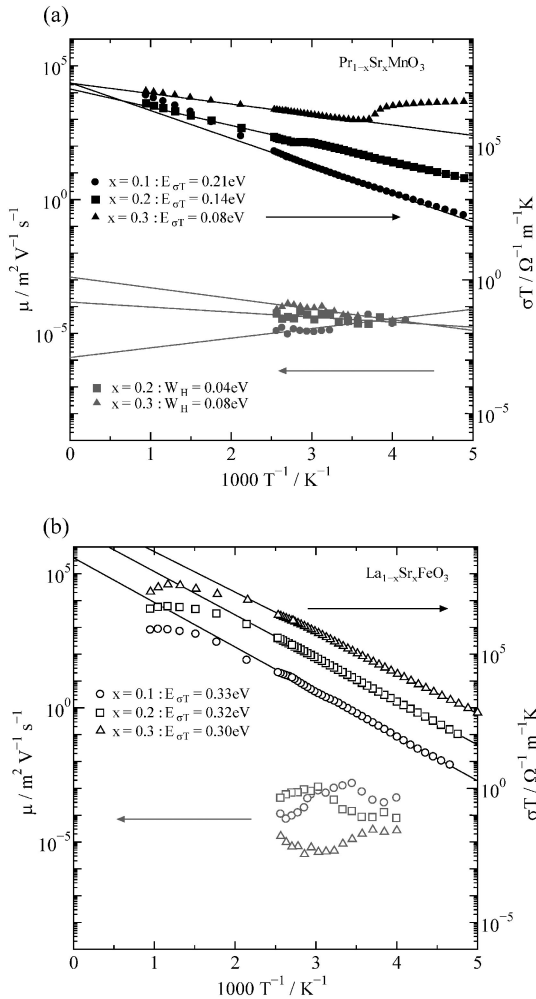


Fig. 6 Arrhenius relations between Hall mobility μ and inverse temperature $1/T$ above 250 K and between σT and $1/T$ above 200 K for (a) $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) and (b) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$). The straight lines represent linear portions in the Arrhenius plots.

($0.1 \leq x \leq 0.3$)の熱伝導率 $\kappa = \kappa_L + \kappa_e$ の温度依存性を示した。ここで、右辺第一項は格子熱伝導率であり、右辺第二項はキャリア熱伝導率である。後者はヴィーデマン-フランツ則 $\kappa_e = L_0 \sigma T$ より見積もるが、 κ_e の寄与は κ_L の寄与と比較して相対的に無視できる程度に小さかったので、Fig. 7 に示した結果はほぼ κ_L に等しいものと考えられる。ここで、 L_0 はローレンツ数であり、 $L_0 = 2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \text{ K}^{-2}$ を用いて κ_e を計算した。熱伝導率 κ は、前述のとおり、 $\kappa = d\alpha C_V$ より見積もられる。ここで、 d と C_V は室温で測定したバルク密度と比熱を使用し、熱拡散率 α を 573~1073 K の温度範囲でレーザーフラッシュ法³²⁾を用いて測定することによって κ の温度依存性を評価した。その結果、1073 K までの温度範囲で、全試料の熱伝導率が $\kappa = 1 \sim 2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ という低い熱伝導率の範囲にあることを確認することができた。Table 1 でも示したとおり、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) および $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) の結晶構造は、ほぼ同程度に歪んだ MnO_6 八面体と FeO_6 八面体のネットワークによって構成されているのに加えて、多結晶試料中の結晶境界によるフォノンの散乱効果も考えられるため、両者の熱伝導率は同程

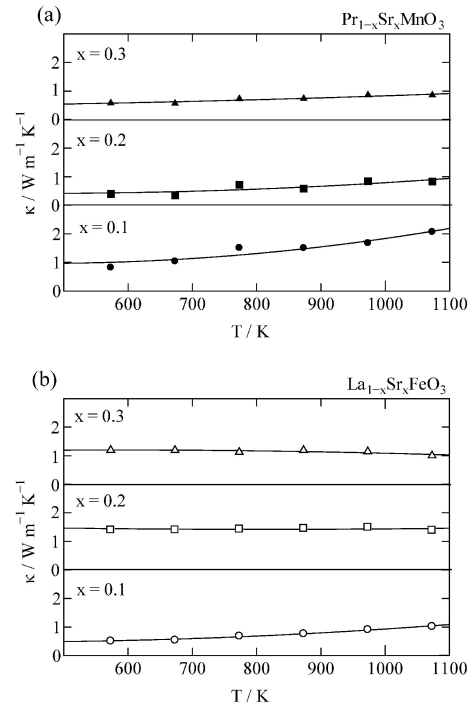


Fig. 7 Temperature dependence of total thermal conductivity $\kappa_L + \kappa_e$ above 500 K for (a) $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) and (b) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$).

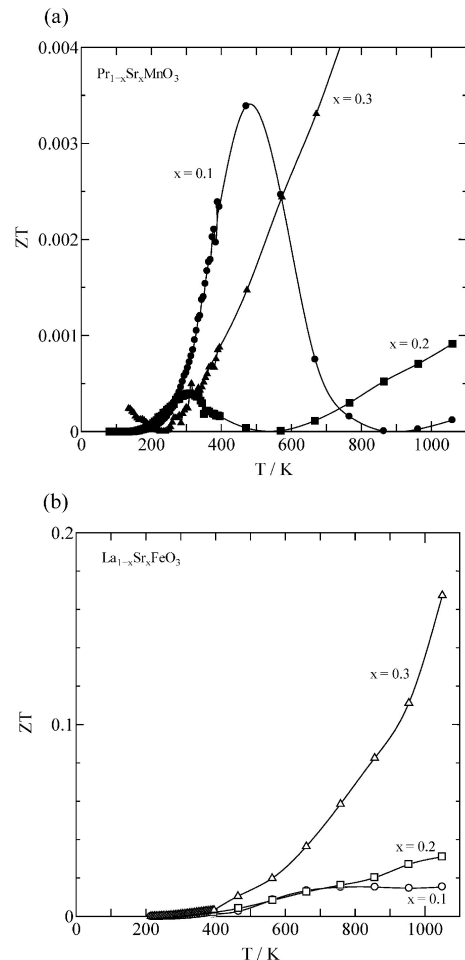


Fig. 8 Temperature dependence of dimensionless figure of merit ZT for (a) $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) and (b) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$).

度の平均自由行程でフォノン散乱が生じているので低い熱伝導率が実現しているものと考えられる。

Fig. 8 に多結晶試料 Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) および La_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) の無次元性能指数 ZT の温度依存性を示した。Fig. 8(a) に示したとおり、Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) は $x = 0.1$ において 500 K で P 型の $ZT = 0.0035$ の極大値を得ることができた。Ca サイトを部分置換したペロフスカイト型 Mn 酸化物 CaMnO₃ の N 型の ZT の値と比較して、絶対値としては数%程度ではあるが、同一母相のペロフスカイト型 Mn 酸化物で構成される PN 素子の期待を示すことができた。さらに、Fig. 8(b) に示したとおり、La_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) は $x = 0.3$ において 1000 K で P 型の $ZT = 0.14$ の最大値を得ることができた。ペロフスカイト型 Mn 酸化物 CaMnO₃ の N 型の ZT の値と比較して同程度の大きさであり、さらなる高温での増加も期待されることから、同一結晶構造のペロフスカイト型酸化物で構成される PN 素子の可能性を示すことができた。

4. 結 言

本研究では、単一母相の PN 素子の P 型脚の候補として Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) の多結晶試料を作製し P 型脚の候補としての可能性を検討した。さらに、同一結晶構造の PN 素子の P 型脚の候補として La_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) の多結晶試料を作製し P 型脚の候補としての可能性を検討した。得られた知見は以下のとおりである。

(1) 室温の粉末 X 線回折データをリートベルト解析することにより、Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) の結晶構造は斜方晶 (*Pbnm*) であり、La_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) の結晶構造は $x \leq 0.2$ では斜方晶 (*Pbnm*) であり、 $x = 0.3$ では菱面体晶 (*R3c*) と斜方晶 (*Pbnm*) の二相共存にある。ただし、両者とも x の増加とともに酸素八面体の歪みが緩和する傾向にあるが、MnO₆ 八面体の方が相対的に FeO₆ 八面体よりも大きく歪んでいる。したがって、 $1 \sim 2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の低い熱伝導率が実現している。

(2) Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) は、 $x = 0.1, 0.2$ および 0.3 でそれぞれキュリー温度 $T_C = 145 \text{ K}, 168 \text{ K}$ および 271 K 以下では反強磁性成分を含んだ強磁性を示し、 T_C 以上では常磁性を示す。一方、La_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) は、400~600 K 付近の温度範囲でネール温度 T_N が期待され、室温以下で強磁性秩序が消失する Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) よりもより広い温度範囲で反強磁性秩序が保持されていることが考えられる。

(3) Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) は、 T_C 以上で、 $x = 0.1$ ではキャリア密度が、 $x = 0.2$ ではキャリア密度と移動度が、 $x = 0.3$ では移動度が熱活性過程にあり、スモールポーラロンのホッピング伝導が支配的になっているので、室温以下で大きな P 型熱電特性を示す $x = 0.1$ と 0.2 も高温側では N 型が支配的となる。一方、La_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) は、 T_N 以上で、キャリア密度と移動度がほぼ一定を示し熱活性過程は示さなかった。ただし、小椎八重らが定式化した高温極限の S_∞ は実験値とある程度的一致が確認された。

(4) Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) は、 $x = 0.1$ において、500 K で P 型の $ZT = 0.0035$ の極大値を得ることができた。絶対値としては小さいが、同一母相のペロフスカイト型 Mn 酸化物で構成される PN 素子への応用が期待される。一方、La_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3) は、 $x = 0.3$ において、1000 K で P 型の $ZT = 0.14$ の最大値を得ることができた。ペロフスカイト型 Mn 酸化物 CaMnO₃ の N 型の ZT の値と比較して同程度の大きさであり、線膨張率も N 型の CaMnO₃ と同程度の値を示すことが報告されていることから^{28,30}、熱歪に耐え得る、同一結晶構造のペロフスカイト型酸化物で構成された PN 素子への応用が考えられる。

本研究の一部は、科学研究費補助金 (15K06479) の支援を受けて実施された。

文 献

- 1) I. Terasaki, Y. Sasago and K. Uchinokura: Phys. Rev. B **56** (1997) R12685.
- 2) G. A. Slack: *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed. by D. M. Rowe, (CRC Press, 1995) pp. 407-440.
- 3) Y. Ando, N. Miyamoto, K. Segawa, T. Kawata and I. Terasaki: Phys. Rev. B **60** (1999) 10580.
- 4) A. C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer and B. Raveau: Phys. Rev. B **62** (2000) 166.
- 5) Y. Miyazaki, K. Kudo, M. Akoshima, Y. Ono, Y. Koike and T. Kajitani: Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) L531.
- 6) P. Bolland, B. Domenges, M. Hervieu, D. Grout and B. Raveau: Chem. Mater. **8** (1996) 1482.
- 7) S. Hebert, S. Lambert, D. Pelloquin and A. Maignan: Phys. Rev. B **64** (2001) 172101.
- 8) D. Pelloquin, A. Maignan, S. Hebert, C. Martin, M. Hervieu, C. Michel, L. B. Wang and B. Raveau: Chem. Mater. **14** (2002) 3100.
- 9) D. Pelloquin, A. Maignan, S. Hebert, C. Martin and B. Raveau: J. Solid State Chem. **170** (2003) 374.
- 10) Y. Miyazaki, T. Miura, Y. Ono and T. Kajitani: Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) L849.
- 11) H. Leligny, D. Grebille, O. Perez, A. C. Masset, M. Hervieu, C. Michel and B. Raveau: C. R. Acad. Sci. Paris, Serie IIC, (1999) 409.
- 12) T. Itoh and I. Terasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) 6658.
- 13) M. Hervieu, A. Maignan, C. Michel, V. Hardy, N. Creon and B. Raveau: Phys. Rev. B **67** (2003) 045112.
- 14) K. Sakai, M. Karppinen, J. M. Chen, R. S. Liu, S. Sugihara and H. Yamauchi: Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 232102.
- 15) T. Motohashi, Y. Nonaka, K. Sakai, M. Karppinen and H. Yamauchi: J. Appl. Phys. **103** (2008) 033705.
- 16) Y. Tokura and T. Arima: Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) 2388.
- 17) A. Satake, H. Tanaka, T. Ohkawa, T. Fujii and I. Terasaki: J. Appl. Phys. **96** (2004) 931.
- 18) R. R. Heikes and R. W. Ure: *Thermoelectricity: Science and Engineering*, (Interscience Publishers, New York-London, 1961).
- 19) P. M. Chaikin and G. Beni: Phys. Rev. B **13** (1976) 647.
- 20) W. Koshibae, K. Tsutsui and S. Maekawa: Phys. Rev. B **62** (2000) 6869.
- 21) W. Koshibae and S. Maekawa: Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 236603.
- 22) W. Kobayashi, I. Terasaki, M. Mikami, R. Funahashi, T. Nomura and T. Katsufuji: J. Appl. Phys. **95** (2004) 6825.
- 23) M. Ohtaki, T. Tsubota, K. Eguchi and H. Arai: J. Appl. Phys. **79** (1996) 1816.
- 24) T. Tsubota, M. Ohtaki, K. Eguchi and H. Arai: J. Mater. Chem. **7** (1997) 85.
- 25) T. Tsubota, M. Ohtaki, K. Eguchi and H. Arai: J. Mater. Chem. **8** (1998) 409.
- 26) D. Flahaut, T. Mihara, R. Funahashi, N. Nabeshima, K. Lee, H. Ohta and K. Koumoto: J. Appl. Phys. **100** (2006) 084911.

- 27) X. Y. Huang, Y. Miyazaki and T. Kajitani: *Solid State Commun.* **145**(2008) 132.
- 28) S. Urata, R. Funahashi, T. Mihara, A. Kosuge, S. Sodeoka and T. Tanaka: *Int. Appl. Ceram. Tech.* **4**(2007) 535.
- 29) K. Nagasawa, S. Daviero-Minaud, N. Preux, A. Rolle, P. Roussel, H. Nakatsugawa and O. Mentre: *Chem. Mater.* **21**(2009) 4738.
- 30) A. Fossdal, M. Menon, I. Waernhus, K. Wiik, M.-A. Einarsrud and T. Grande: *J. Am. Ceram. Soc.* **87**(2004) 1952.
- 31) F. Izumi and K. Momma: *Solid State Phenom.* **130**(2007) 15.
- 32) W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler and G. L. Abbott: *J. Appl. Phys.* **32**(1961) 1679.
- 33) V. M. Goldschmidt: *Naturwissenschaften* **14**(1926) 477.
- 34) Z. Jirák, J. Hejtmánek, E. Pollert, C. Martin, A. Maignan, B. Raveau, M. M. Savosta, Y. Tomioka and Y. Tokura: *J. Appl. Phys.* **89**(2001) 7404.
- 35) O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik, J. Mais, J. D. Jorgensen and S. Short: *Phys. Rev. B* **67**(2003) 094431.
- 36) K. Knížek, J. Hejtmánek, Z. Jirák, C. Martin, M. Hervieu, B. Raveau, G. André and F. Bourée: *Chem. Mater.* **16**(2004) 1104.
- 37) M. Takano and Y. Takeda: *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* **61**(1983) 406.
- 38) P. D. Battle, T. C. Gibb and S. Nixon: *J. Solid State Chem.* **77**(1988) 124.
- 39) P. D. Battle, T. C. Gibb and P. Lightfoot: *J. Solid State Chem.* **84**(1990) 271.
- 40) D. Emin and T. Holstein: *Ann. Phys.* **53**(1969) 439.
- 41) I. G. Austin and N. F. Mott: *Adv. Phys.* **18**(1969) 41.
- 42) L. Murawski, C. H. Chung and J. D. Mackenzie: *J. Non-Cryst. Solids* **32**(1979) 91.