

Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.9) の p 型および n 型熱電特性と磁性

Thermoelectric and magnetic properties of p- and n- type Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.9)

○中津川博、窪田正照、中塚裕斗、渡邊洋佑

横浜国立大学 理工学部, 〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

E-mail : naka@ynu.ac.jp

緒言

巨大磁気抵抗効果を示す材料として知られる Mn ペロフスカイト酸化物は、電荷・軌道整列、相分離、金属-絶縁体転移という多彩な物性を同時に示す材料としても知られている。特に、LaMnO₃ と CaMnO₃ はそれぞれネール温度 141K と 120K の反強磁性絶縁体であるが、La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ はキュリー温度 250K の強磁性金属である。最近では、Ca_{0.9}M³⁺_{0.1}MnO₃ が 1000K で ZT ≈ 0.1 を示す n 型熱電変換材料であることが大瀧ら¹⁾によって示され、Flahaut ら²⁾は M³⁺=Yb³⁺ とすると 1000K で ZT=0.16 の優れた n 型熱電材料になることを示している。本研究では、全組成範囲でペロフスカイト構造を取り、x < 0.3 で p 型電気伝導、x ≥ 0.3 で n 型電気伝導、x=0.5 付近で電荷・軌道整列を示す Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ に着目し、その結晶構造、p or n 型熱電特性、及び、磁性を評価した。

実験方法

一般的な固相反応法を用いて Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.9) を、大気中 1100°C で仮焼後、窒素雰囲気中 1400°C で焼成し、多結晶試料を合成した。多結晶体の結晶構造は RINT2500(リガク)を用いた粉末 X 線回折測定の回折データより RIETAN-FP を用いて Rietveld 解析することによって同定した。室温以下の電気伝導率 ρ とゼーベック係数 S は ResiTest8300(東陽テクニカ)、室温以上の ρ と S は ZEM-3(ULVAC 理工)を用いて、また、室温以上の熱伝導率 κ は TC-7000-R(ULVAC 理工)を用いて測定し、性能指数 Z=S²/(ρ κ)、及び、無次元性能指数 ZT を評価した。5K ≤ T ≤ 350K での磁化率 χ は MPMS(日本カンタムデザイン)を用いて、磁場 H 一定の MT 測定を実施し、キュリー定数より有効磁気モーメントを評価した。

結果と考察

Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.3 ≤ x ≤ 0.5) は強磁性金属が基底状態であるので低い ρ が期待される。一方、x < 0.3 では高い p 型の S が期待される。Fig.1 に示す通り、x=0.1 は 500K で ZT=0.0025 の p 型熱電特性を示す。一方、x ≥ 0.3 では二重交換相互作用により強磁性金属の n 型電気伝導が優勢となり、x=0.7 において 1100K で ZT=0.1 の高い n 型熱電特性を確認した。χ⁻¹ の温度依存性より、スモールポーラロン伝導の温度領域でキュリー定数より有効磁気モーメントを見積もると 4μ_B ~ 6μ_B の範囲にあり、試料組成の Mn³⁺ : Mn⁴⁺ 比から見積もられる有効磁気モーメント (~5μ_B) とほぼ一致することを確認した。講演では結晶構造との相関関係も議論する予定である。

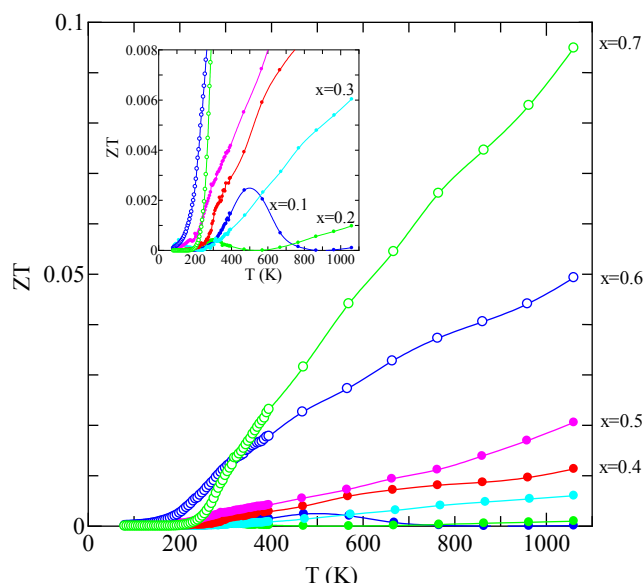


Fig.1. Temperature dependence of ZT in Pr_{1-x}Sr_xMnO₃

参考文献

- 1) M.Ohtaki *et al.*, J.Solid.State.Chem., **120**, 105 (1995).
- 2) D.Flahaout *et al.*, J.Appl.Phys. **100**, 084911 (2006).