

Pr_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.9) の *p* 及び *n* 型熱電特性と磁性

p-type and *n*-type thermoelectric and magnetic properties in Pr_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.9)

○中津川 博^{1*}, 石川 慈樹¹, 齋藤 美和², 岡本 庸一³

¹ 横国大理工, 〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

² 神奈川大工, 〒221-8686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3-27-1

³ 防衛大材料, 〒239-8686 神奈川県横須賀市走水 1-10-20

* E-mail : naka@ynu.ac.jp

緒言

最近, 我々は Pr_{0.9}Sr_{0.1}Mn_{1-x}Fe_xO₃ (0 ≤ x ≤ 1) で Mn-rich より Fe-rich の系で高い熱電特性を示し, 特に, x = 1 において, 850K で ZT = 0.024 の P 型熱電特性を確認した¹⁾. そこで本研究では, A サイト置換された Fe 酸化物 Pr_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.9) に着目した. 拡張された Heikes の式を用いてゼーベック係数の高温極限を見積もると, Fe が低スピン Fe³⁺ と低スピン Fe⁴⁺ で構成される場合, x ≤ 0.3 で高い *p* 型の熱電特性が期待され, x ≥ 0.8 で高い *n* 型の熱電特性が期待される. 従って, 本研究では, Pr_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.9) の結晶構造, 熱電特性, 及び, 磁性との相関関係を調べ, 同一組成から構成される酸化物 PN 素子の可能性を探索することを目的とする.

実験方法

多結晶試料 Pr_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.9) を一般的な固相反応法を用いて, 1573K 酸素雰囲気中 48h 保持で焼結し作製した. 結晶構造は, 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, x ≤ 0.4 で *Pbnm*, x ≥ 0.5 で *R-3c* の空間群を用いて評価した. 各物性の温度依存性は, 電気抵抗率(ρ)は直流四端子法, ゼーベック係数(S)は定常熱流法, 熱拡散率(α)はレーザーフラッシュ法を用いて測定した. 熱伝導率(κ)はバルク密度(*d*), 比熱(*C*), 及び, α より, κ = *dCa*, 性能指数(*Z*)は Z = S²/ρκ より評価した. また, 磁化率(χ)は 700K 以下の温度範囲で測定した.

結果と考察

磁化率の逆数の温度依存性より, x ≤ 0.7 で, Fe は中間スピン Fe³⁺, 低スピン Fe³⁺, 及び, 低

スピン Fe⁴⁺ から構成し, x ≥ 0.8 では, 低スピン Fe³⁺ と低スピン Fe⁴⁺ から構成する事が明らかになった. これは伝導を担うキャリアが, x の増加に伴い, t_{2g} 及び e_g 軌道中の正孔から t_{2g} 軌道中の電子に変化していることを示唆している. 実際, x ≥ 0.3 の全温度範囲では, 高い *p* 型のゼーベック係数が, x ≥ 0.7 の全温度範囲では, *n* 型のゼーベック係数が観測された. Fig.1 に ZT の温度依存性を示した. 特に, x = 0.7 で 850K において, ZT = 0.002 の *n* 型の熱電特性を示した. 更なる材料探索により, 同一組成から構成される酸化物 PN 素子の可能性が期待される.

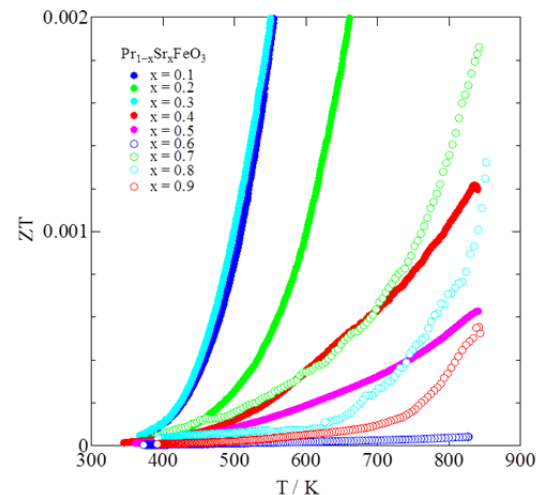


Fig.1 Temperature dependence of ZT for 0.1 ≤ x ≤ 0.9

参考文献

- 1) H.Nakatsugawa *et al.*, J.Electronic Materials, **46** pp. 3262-3272 (2017).

謝辞

本研究の一部は, 日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究(C) (一般) 課題番号 15K06479 の援助を受けて実施された.