

## Pr<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (0.1 ≤ x ≤ 0.9) の p 型および n 型熱電特性の評価

横国大理工 ○中津川 博, 窪田 正照, 渡邊 洋佑

**【緒言】**ペロフスカイト Mn 酸化物の一つである Pr<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (0.1 ≤ x ≤ 0.9) は多彩な磁性を示す酸化物で知られている。x=0.1 は 90K 以下で非強磁性的にスピンの傾いた絶縁相を取り、x=0.2 は 150K 以下で強磁性絶縁相を取る。また、x=0.3 と x=0.4 は 250K 以下と 300K 以下でそれぞれ強磁性金属相を取る。x=0.5 は 140K 以下で電荷整列相を取り、140K~260K で強磁性金属相、260K 以上で常磁性金属相を取る。Mn<sup>3+</sup> と Mn<sup>4+</sup> のスピン軌道自由度はそれぞれ g<sub>3</sub>=10 と g<sub>4</sub>=4 であるので、Heikes の式に基づき高温極限でのゼーベック係数を見積もると 78.9 μV/K という大きな絶対値のゼーベック係数が期待される。特に、Mn<sup>3+</sup> rich である x=0.1 と x=0.2 ではキャリアとして e<sub>g</sub> 正孔が期待されるので、Heikes の式に基づく高い p 型のゼーベック係数が期待される。本研究では、Pr<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (0.1 ≤ x ≤ 0.9) の熱電特性を明らかにするために結晶構造と磁性との相関関係を調べた。

**【実験】**一般的な固相反応法を用い、窒素雰囲気中で 1400°C において焼成した多結晶試料 Pr<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (0.1 ≤ x ≤ 0.9) を作製し、粉末 X 線回折よりリトベルト解析を行った、更に、磁化率、電気抵抗率、ゼーベック係数、および、熱伝導率の測定を行った。

**【結果】**図 1 に Pr<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (0.1 ≤ x ≤ 0.9) の電気抵抗率およびゼーベック係数の温度依存性を示す。x=0.1 と x=0.2 では e<sub>g</sub> 正孔による P 型の熱電特性が 900K 以下と 500K 以下で確認されたが、x=0.3 と x=0.4 では二重交換作用による金属-絶縁体転移が確認され、x=0.5 以上では電荷整列による低温での絶縁化が確認された。p 型の熱電特性は x=0.1 で室温から 600K の温度範囲において確認され、7 μW/mK<sup>2</sup>@470K の出力因子を示した。一方、n 型の熱電特性は x=0.7 で 400K 以上の温度範囲において、約 100 μW/mK<sup>2</sup> を示した。室温での結晶構造は x=0.5 を境に斜方晶 (Pnma) から正方晶 (I4/mcm) への相転移を示した。

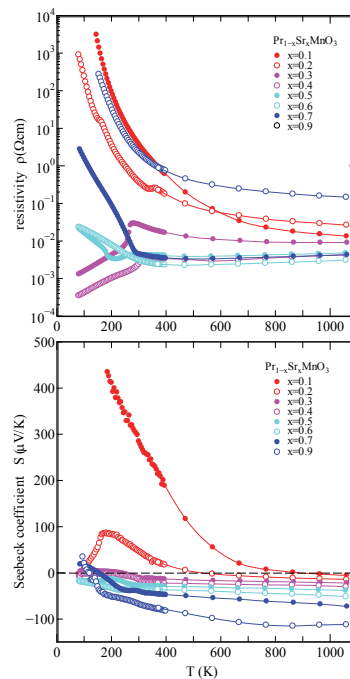


図 1 Pr<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (0.1 ≤ x ≤ 0.9) の電気抵抗率およびゼーベック係数の温度依存性を示す。

----- ここまで -----