

平成 26 年度(前期・後期) 外来研究員実施報告書

東京大学物性研究所長 殿

所属・職名 横浜国立大学・准教授
氏 名 中津川 博

研究題目	Pr _{1-x} (Sr _{1-y} Ca _y) _x MnO ₃ の反強磁性と熱電特性に関する研究		
利用期間	平成 26 年 10 月 1 日～ 平成 27 年 3 月 31 日	利用研究室 ・実験室名	東京大学物性研究所 徳永研究室・ 国際超強磁場科学研究施設
共同研究者 氏名・職名・所属			
研究実施経過・成果 ※①使用機器 ②研究方法 ③成果又は経過について書いてください。			
<p>① 磁気特性測定システム(MPMS 日本カンタムデザイン)</p> <p>② 固相反応法を用いて作製した Pr_{1-x}Sr_xMnO₃(0.1 ≤ x ≤ 0.5) と Pr_{1-x}Ca_xMnO₃(0.1 ≤ x ≤ 0.5) の熱電特性と磁性を測定した。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)を用いて測定し、出力因子 S²/ρ を評価した。室温以下の磁化率 χ 測定は既に横浜国立大学所属の MPMS で測定済であるので、今回、室温以上での磁化率測定を、本申請の支援の下、磁場 H=1T 一定の MT 測定として実施した。</p> <p>③ A_{1-x}Ca_xMnO₃(x ≃ 1, A:ランタノイド)は高い n 型の性能を示す酸化物熱電変換材料として知られており、同程度の p 型の性能を示す酸化物熱電変換材料が求められている。Na_xCoO₂ や Ca₃Co₄O₉ などの層状 Co 酸化物では高い p 型の性能を示す材料が知られているが、熱膨張率の違いが無視できる同系での pn 素子は酸化物熱電変換材料では実現されていない。本研究の目的は、ペロフスカイト Mn 酸化物の p 型の性能を評価し、p 型熱電変換材料としての可能性を調査することにある。Fig. 1 に示すように、Pr_{1-x}Sr_xMnO₃(0.1 ≤ x ≤ 0.5)は室温付近まで強磁性的秩序が維持されている為、二重交換相互作用による高い電気伝導性が期待される。一方、Fig. 2 に示すように Pr_{1-x}Ca_xMnO₃(0.1 ≤ x ≤ 0.5)は 200K 付近まで強磁性秩序が維持されているが、Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ に比べて反強磁性的であり、Pr_{1-x}Ca_xMnO₃(x=0.5)では軌道整列や電荷整列を取る為、Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ よりも高い p 型の性能が期待される。実際、Fig. 3 と Fig. 4 に示す通り、特に p 型の性能を示す x=0.1 および x=0.2 の組成で、出力因子の大きさが Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ よりも Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ の方が若干大きいことを確認した。また、Fig. 5 と Fig. 6 に示す通り、室温以上で 1/χ の温度依存性からキュリー一定数を求め、有効磁気モーメントを評価してみると、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(~4.5μ_B)より若干大きめな値を示す事を確認した。今後は、より高い熱電性能を示す p 型熱電変換酸化物を作製し、同一組成あるいは同一構造での pn 酸化物熱電変換素子を開発することを目指すと共に、将来的には、国際超強磁場科学研究施設の装置を用いてパルス強磁場下でゼーベック係数の磁場依存性を測定することも視野に入れ研究を進めて行く予定である。</p>			
研究成果の公表方法 ※予定がある場合にタイトル、雑誌名をお書きください。			
平成 27 年 3 月 18 日、日本金属学会春期大会 熱電材料セッションで” Pr _{1-x} Sr _x MnO ₃ および La _{1-x} Sr _x FeO ₃ の熱電特性の評価”という題目で口頭発表を行う予定である。			
知的財産権の取得状況又は取得予定 ※「発明等の名称」「発明者等」「出願人等」をお書きください			
要望・感想 ※共同利用を行う上での問題点、所への要望・感想等をお書きください。			
4 泊 5 日のマシンタイムをまた頂けると幸いです。			

※) 1 期 (半年又は 1 年) 毎に、提出してください

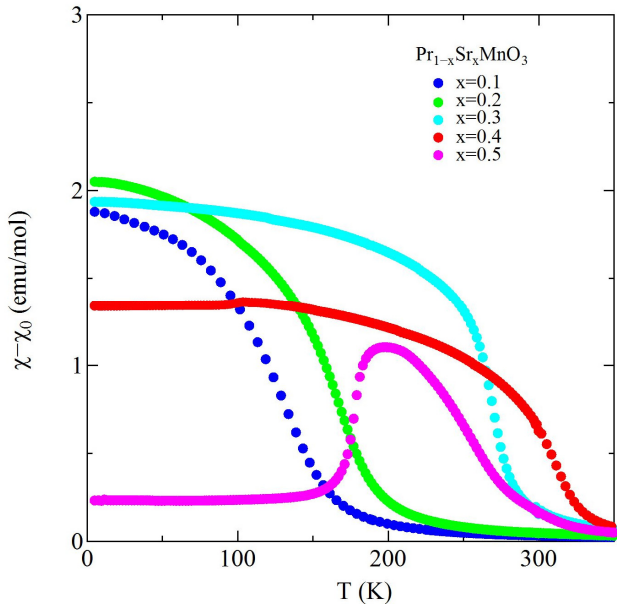


Fig.1 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) の磁化率 χ

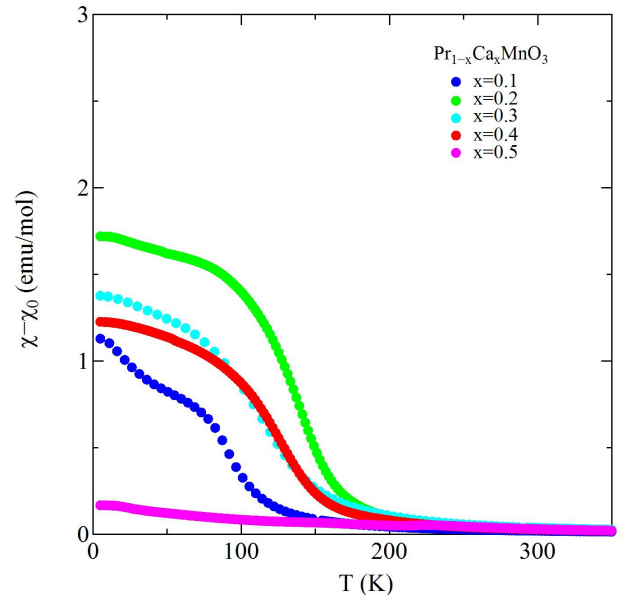


Fig.2 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) の磁化率 χ

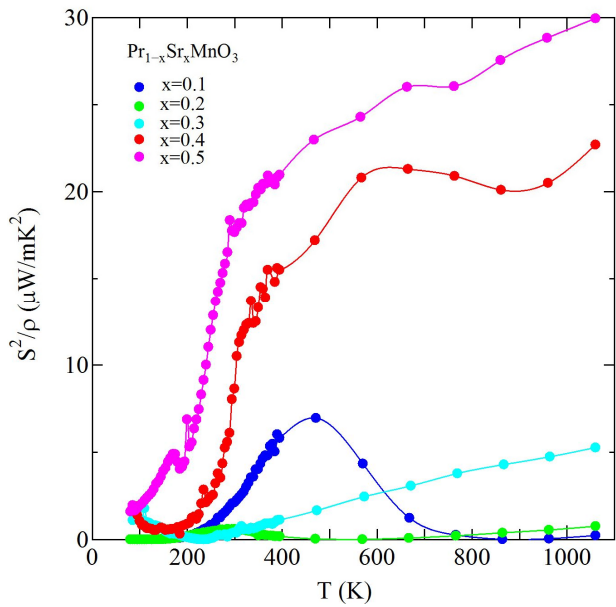


Fig.3 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) の出力因子

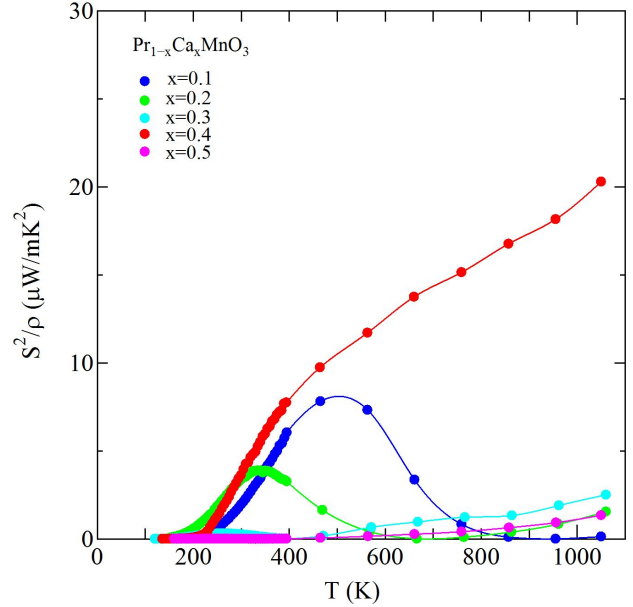


Fig.4 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) の出力因子

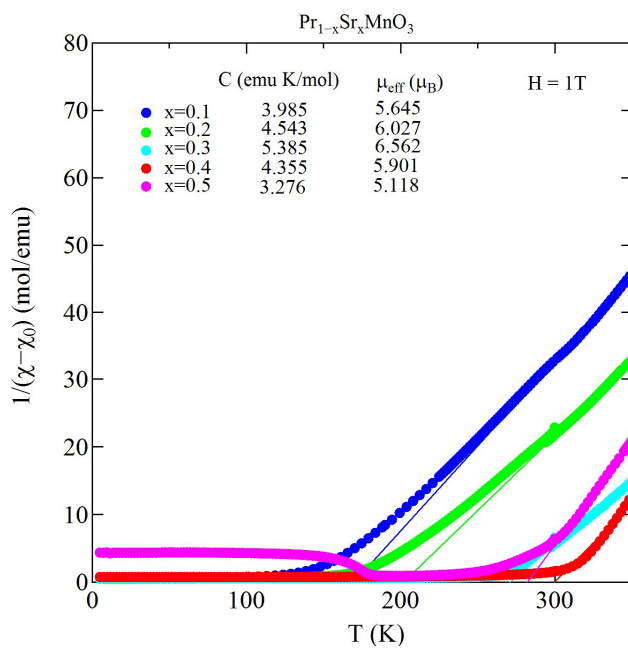


Fig.5 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) の $1/\chi$

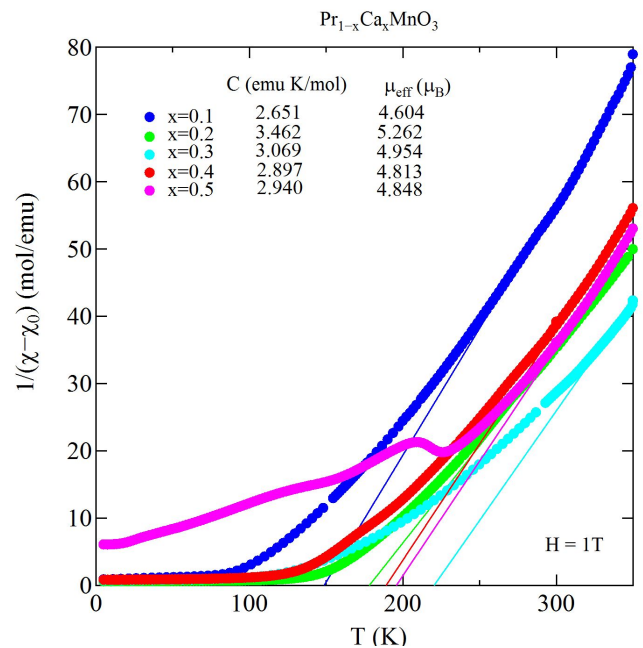


Fig.6 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) の $1/\chi$