

平成 27 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 _x (Mn _{1-y} Fe _y)O ₃ の反強磁性と熱電特性に関する研究		
利用期間	平成 27 年 4 月 1 日～ 平成 27 年 9 月 30 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 一般的な固相反応法を用いて作製した Pr_{1-x}Sr_x(Mn_{1-y}Fe_y)O₃ (x=0.1, 0 ≤ y ≤ 0.9)、及び、Pr_{1-x}Sr_x(Mn_{1-y}Fe_y)O₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.3, y=1)の熱電特性と磁性を測定した。電気伝導率 ρ とゼーベック係数 S は、四端子法と定常法を用いてそれぞれ測定し、出力因子 S²/ρ を評価した。今回、5～350K での磁化率測定を、本申請の支援の下、磁場 H=1T 一定の条件下で MT 測定を行った。</p> <p>③ 電子 dope された CaMnO₃ 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、酸化物熱電変換モジュール作製の為、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。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 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、ペロフスカイト酸化物の p 型熱電性能に着目し、p 型素子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_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃ (y=0)は室温付近まで強磁性的な磁性秩序が維持されている為、Fig. 2 に示すように 500K で ZT=0.0035 の p 型熱電性能を示すが、Pr_{0.9}Sr_{0.1}(Mn_{1-y}Fe_y)O₃ (0.1 ≤ y ≤ 0.9)は y の増加と共に磁性秩序が弱まり(Fig.1)、Mn e_g 軌道の正孔密度減少による抵抗率増加により p 型熱電性能も弱まっている(Fig.2)。Fig. 3 に示すように、磁化率の逆数からスピン量子数を見積もると、y の増加と共に減少していることが理解できる。これは、添加された Fe が低スピン状態であり、フェルミレベル付近の電子構造には直接寄与していないことを示唆している。一方、Fig. 6 に示すように、Pr_{0.9}Sr_{0.1}FeO₃ (y=1)はスピン量子数 S=1.44 を示し、中間スピン Fe³⁺90%と低スピン Fe⁴⁺10%のスピン状態を取り、Fe e_g 軌道の正孔が熱電現象に寄与することが期待される。実際 Fig. 5 に示すように、400K 以上で高い p 型熱電特性を示し、Pr_{0.7}Sr_{0.3}FeO₃ では 800K で 0.1mW/mK² を超える出力因子を示している。Fig. 4 に示すように、強磁性的な磁性秩序の消失により磁化率の絶対値は小さい。今後は、更に高い p 型熱電性能を示す p 型素子の候補材料を Fe ペロフスカイト酸化物の中から探索して行くことと共に、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 9 月 13 日、応用物理学会秋季学術講演会 9.4 熱電材料セッションで”ペロフスカイト酸化物 Pr _{1-x} Sr _x (Mn _{1-y} Fe _y)O ₃ の p 型熱電特性” という題目で口頭発表を行った。			
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

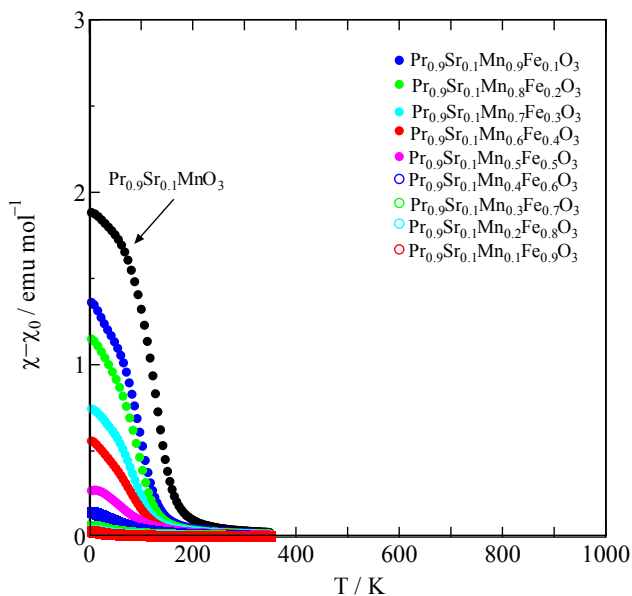


Fig.1 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_3$ ($x=0.1, 0 \leq y \leq 0.9$)の磁化率 χ

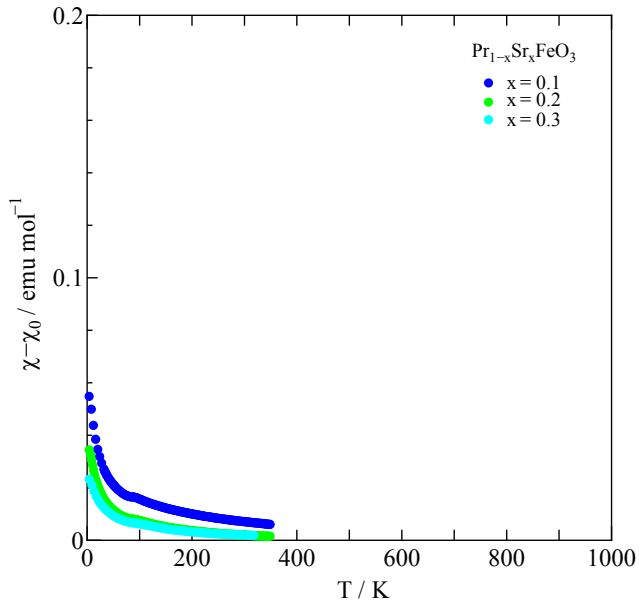


Fig.4 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3, y=1$)の磁化率 χ

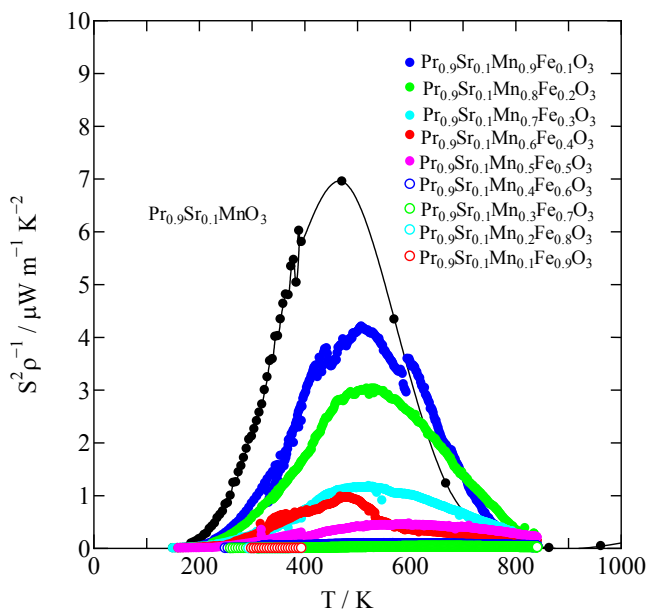


Fig.2 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_3$ ($x=0.1, 0 \leq y \leq 0.9$)の出力因子

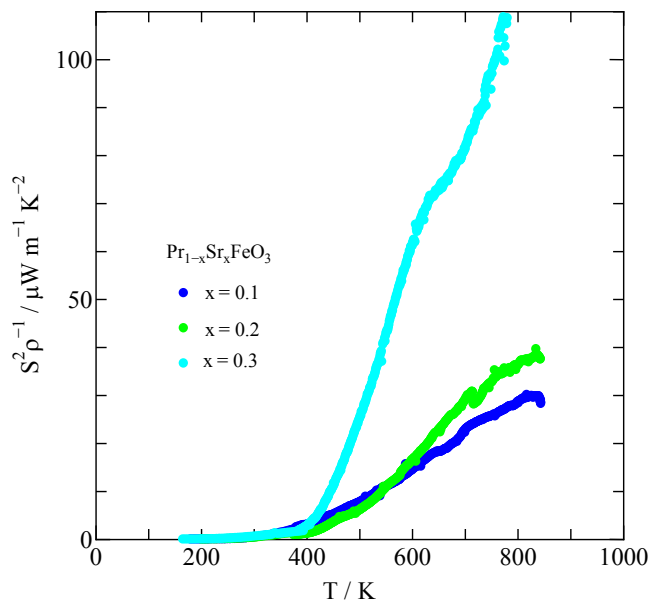


Fig.5 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3, y=1$)の出力因子

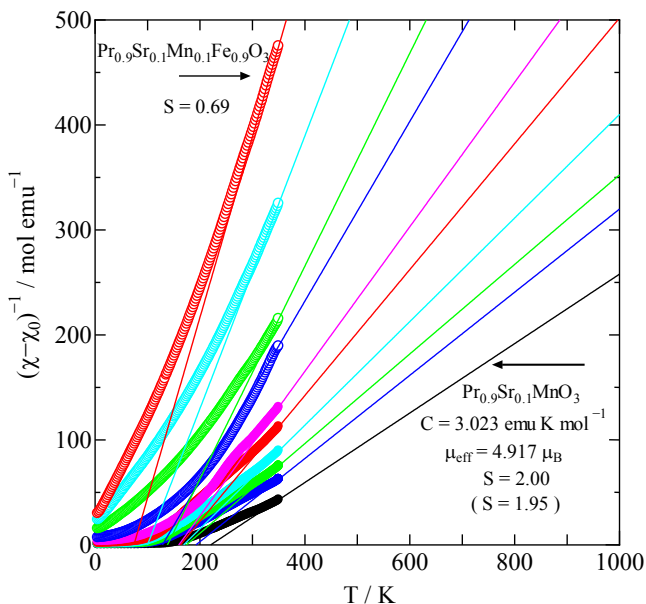


Fig.3 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_3$ ($x=0.1, 0 \leq y \leq 0.9$)の磁化率の逆数

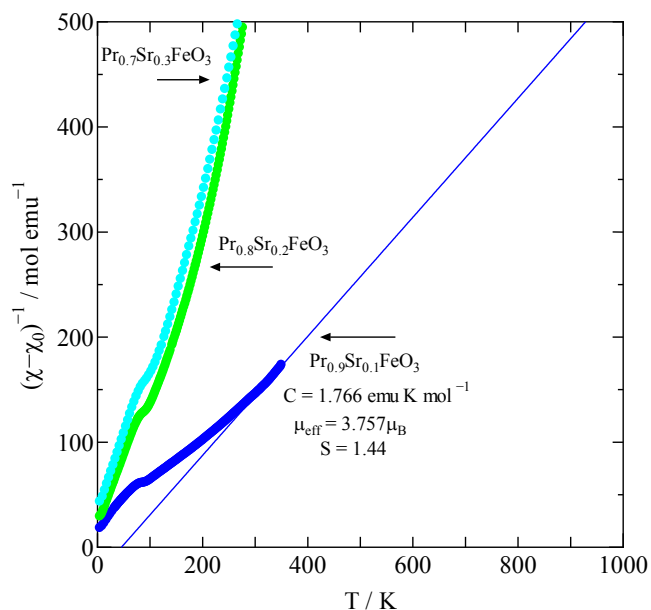


Fig.6 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3, y=1$)の磁化率の逆数