

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 10 月 1 日～ 平成 28 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 一般的な固相反応法を用いて作製した Pr_{0.9}Sr_{0.1}Mn_{1-x}Fe_xO₃ (0 ≤ x ≤ 1) の熱電特性と磁性との相関関係を評価した。電気伝導率 ρ とゼーベック係数 S は、四端子法と定常熱流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。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、熱膨張率の差が無視できる pn 型素子の可能性を明らかにすることにある。Fig. 1 に示すように、x=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、p 型熱電特性を示すものの二重交換相互作用による e_g 電子の移動が支配的になることから、Fig. 5 に示すように 800K 以上で p 型から n 型へ熱電特性が変化している。また、x が増加するに従って強磁性的な磁性秩序は弱まり、Fig. 2 に示すように有効磁気モーメントが減少していることから Fe³⁺ と Fe⁴⁺ は共に低スピン状態にあり、Fig. 3 に示すように、B サイト中の低スピン Fe³⁺ と Fe⁴⁺ の比率の増大が有効磁気モーメントの減少に寄与しているものと考えられる。Fig. 4 に示すように x が増加するに従って電気抵抗率は増加しているが、Fig. 5 に示すようにゼーベック係数の温度依存性が 0 ≤ x ≤ 0.8 で変化していないことから高スピン Mn の電子構造が支配的であり、Fe は不純物欠陥として電気伝導に寄与しているものと考えられる。一方、x ≥ 0.9 では電気抵抗率が減少、ゼーベック係数が増加傾向を示すことから Fe の電子構造が支配的であり、Fig. 3 に示すように、Fe³⁺ は低スピンと中間スピンの混合状態となっていることが今回の測定で確認された。x=1 の p 型熱電特性は Fe t_{2g} 軌道と Fe e_g 軌道中の正孔がキャリアである為であると理解することができる。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 28 年 3 月 21 日、応用物理学会春季学術講演会 9.4 熱電材料セッションで”ペロフスカイト酸化物 Pr _{0.9} Sr _{0.1} Mn _{1-x} Fe _x O ₃ (0 ≤ x ≤ 1) の p 型熱電特性” という題目で口頭発表を行う。			
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。			
今後とも 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

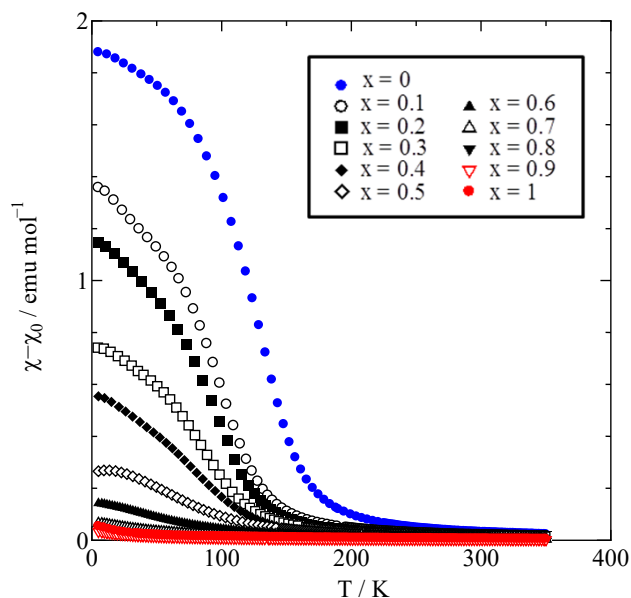


Fig.1 $\text{Pr}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) の磁化率 χ

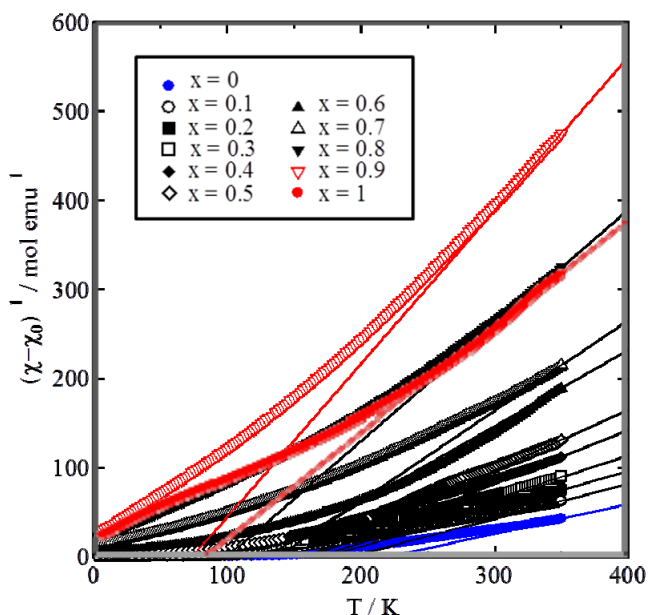


Fig.2 $\text{Pr}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) の磁化率の逆数

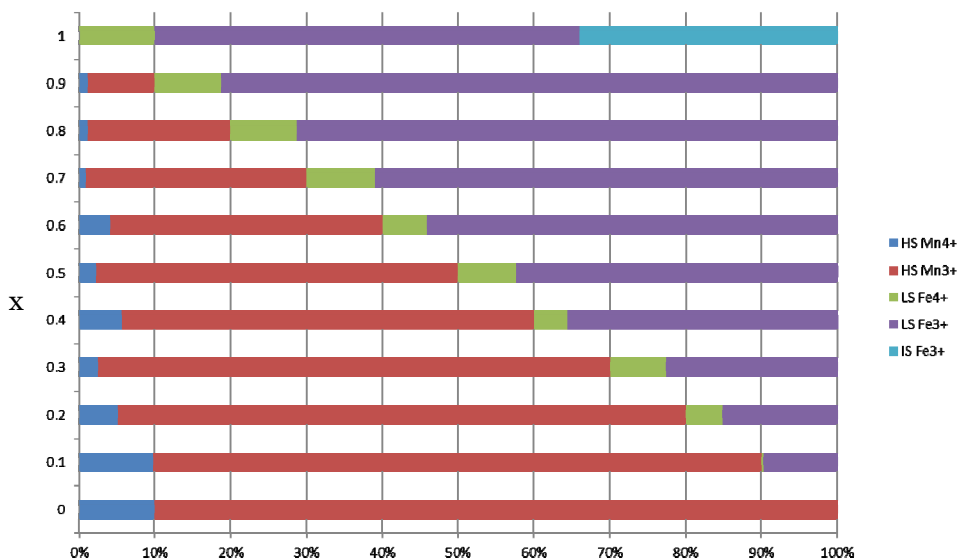


Fig.3 $\text{Pr}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) の B サイト ($\text{Mn}^{3+}_{0.9}\text{Mn}^{4+}_{0.1}$) $_{1-x}$ ($\text{Fe}^{3+}_{0.9}\text{Fe}^{4+}_{0.1}$) $_x$ のイオン比率

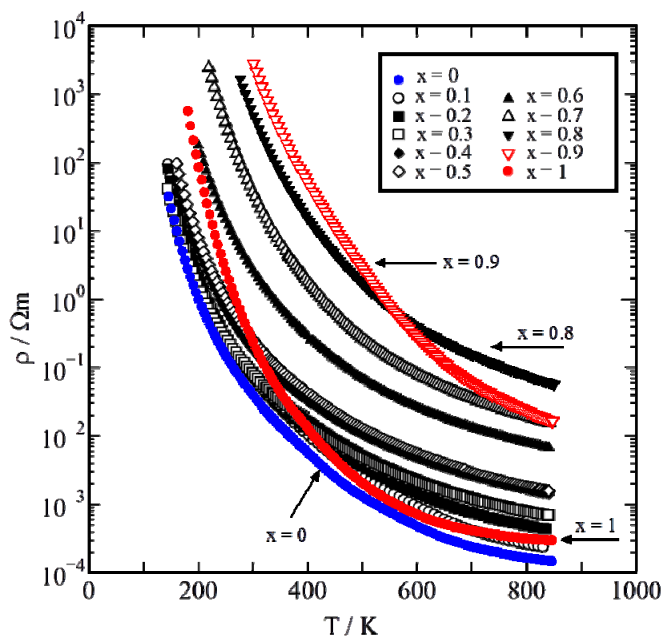


Fig.4 $\text{Pr}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) の電気抵抗率 ρ

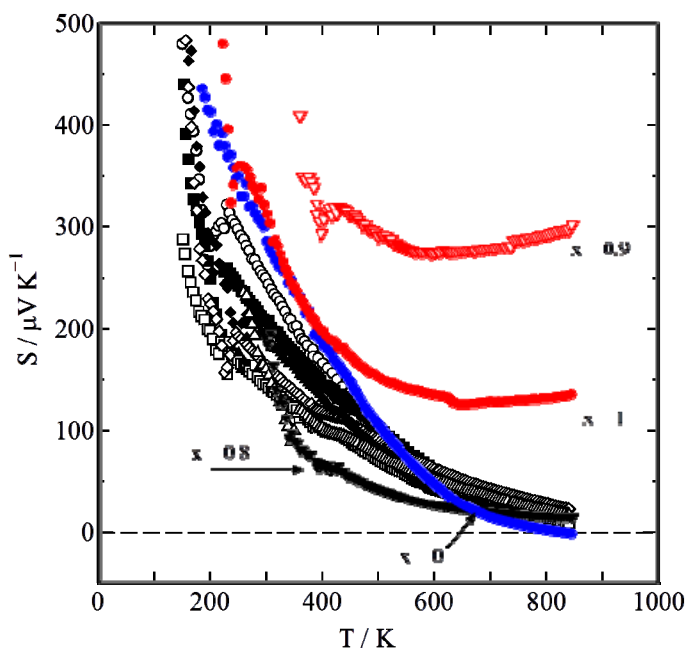


Fig.5 $\text{Pr}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) のゼーベック係数 S