

平成 28 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 | A _{1-x} Sr _x FeO ₃ (A: ランタノイド) の高温における磁性と熱電特性に関する研究 | | |
| 利用期間 | 平成 28 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) 高温オプション</p> <p>② 一般的な固相反応法を用いて作製した Pr_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.5) の熱電特性と磁性との相関関係を評価した。今回も前回と同様に A=Pr として研究を遂行した。また今回は、300～700K 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。Pr_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.5) は p 型熱電性能を示すペロフスカイト酸化物であり、Heikes の式：$S_{\infty} = -\frac{k_B}{e} \ln \left(\frac{g_3}{g_4} \frac{x}{1-x} \right)$ を適用することによって高い p 型のゼーベック係数を見積もることができる。B サイトは Fe³⁺ と Fe⁴⁺ の混合原子価状態にあり、前者は低スピン・中間スピン・高スピン、後者は低スピン・高スピン状態を取ることができるので、例えば低スピン Fe³⁺ と低スピン Fe⁴⁺ の混合原子価状態では t_{2g} 軌道中のホール伝導が期待され、Heikes の式より、高い p 型のゼーベック係数が見積もられる。Fig. 1 に磁化率の温度依存性を示す。高温側で常磁性が示唆されるので、Fig. 2 に示す通り、磁化率の逆数の温度依存性から高温側で直線関係を取り、キュリー一定数から各試料のスピ量子数を見積もり、Fig. 3 に示す通り B サイトのイオン比率を求めた。その結果、Fe³⁺ のスピン状態が中間スピン like であり、低スピン Fe³⁺ の比率が x ≥ 0.4 で急激に減少することが確認された。同時に、無次元性能指数 ZT の A 因子と B 因子を Fig. 4 と Fig. 5 に示す。A 因子は ZT の上限を意味するので、x=0.1 は、800K で ZT=0.9 が上限となるが、B 因子が 800K で 0.02 程度であることから、ZT は 800K で 0.018 程度となることが期待される。今後は、高い熱電性能を示す高温での B サイトのスピン状態を明らかにすると共に、0.6 ≤ x ≤ 0.9 で n 型熱電性能を示す n 型素子の候補材料も Fe ペロフスカイト酸化物の中から探索したい。また、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 29 年 7 月 31 日～8 月 3 日、ICT2017@Pasadena, CA, USA で” High temperature p-type and n-type thermoelectric properties of Pr _{1-x} Sr _x FeO ₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.9)” 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。 | | | |
| 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

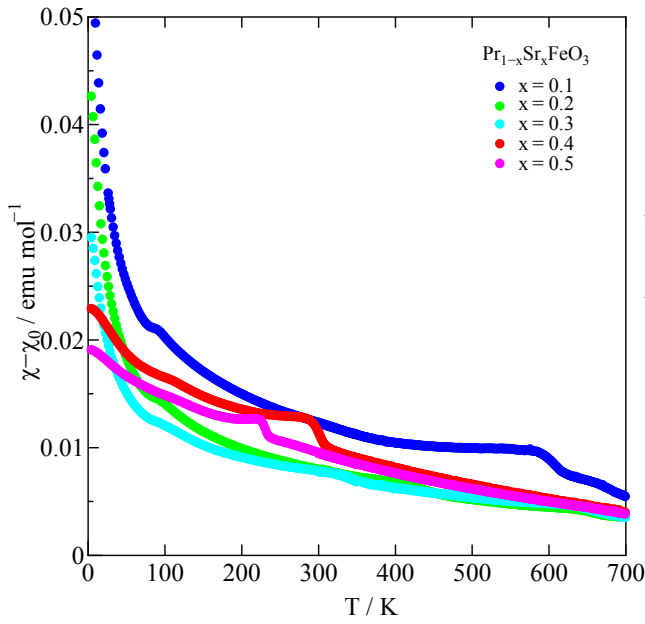


Fig.1 Pr_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.5) の磁化率 χ

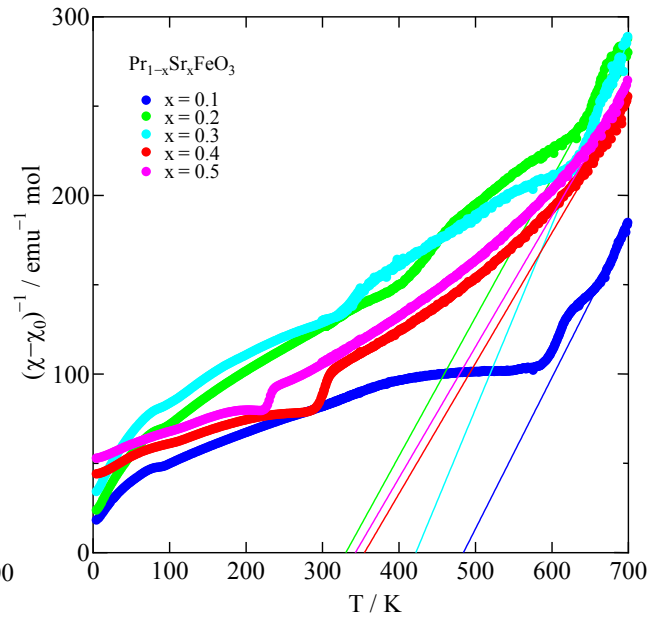


Fig.2 Pr_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.5) の磁化率の逆数 χ^{-1}

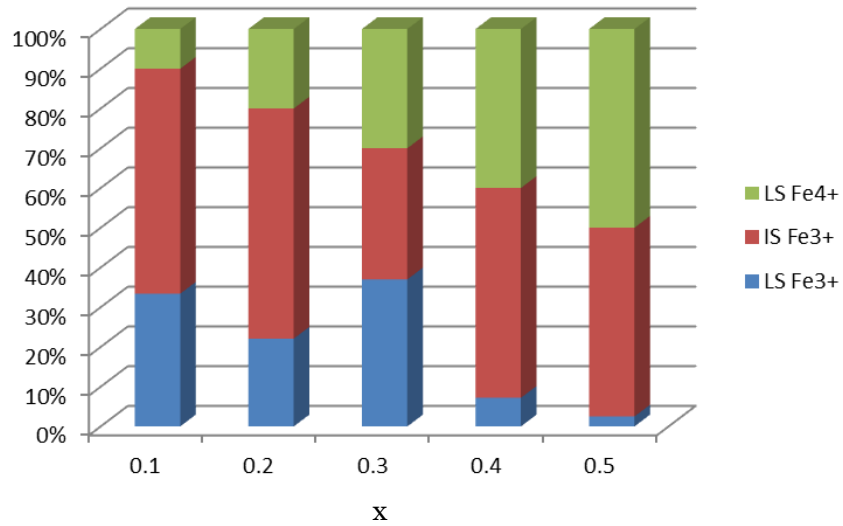


Fig.3 Pr_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.5) の B サイトの形式価数を拘束条件にしてスピン量子数より求めた (Fe³⁺, Fe⁴⁺) のイオン比率

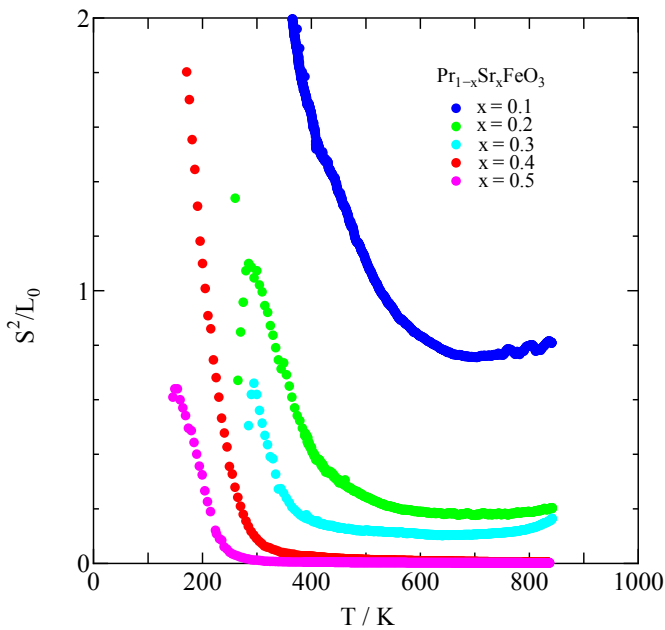


Fig.4 Pr_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.5) の ZT の A 因子 S^2/L_0

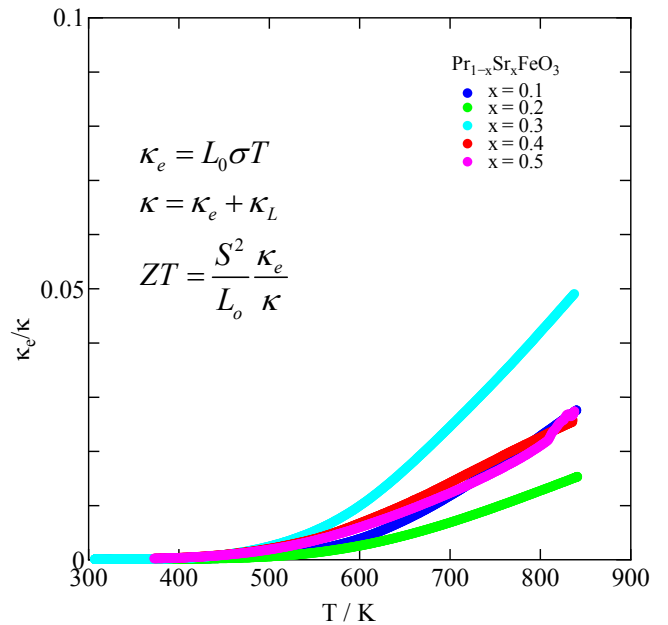


Fig.5 Pr_{1-x}Sr_xFeO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.5) の ZT の B 因子 κ_e/κ