

## 平成 29 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  
研究代表者 氏名 中津川 博

<b>研究題目</b>	A <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub> (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		
<b>利用期間</b>	平成 29 年 10 月 1 日～ 平成 30 年 3 月 31 日	<b>利用研究室 ・ 実験室名</b>	東京大学物性研究所 電磁気測定室
<b>共同研究者 氏名・職名・所属</b>	氏名・職名・所属・(延べ日数) ※各研究者毎に延べ日数をお書き下さい。		
<b>物性研究所 支援者</b>	氏名・(延べ日数) ※支援を行った教員等毎に延べ日数をお書き下さい。 山内 徹・(4 泊 5 日)		
<b>研究実施経過・成果</b> ※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<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (0.1 ≤ x ≤ 0.7) 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。また今回も、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 CaMnO<sub>3</sub> は高い n 型の酸化物熱電材料として知られているが、前々回、Pr<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub> が 800K で ZT=0.018 程度の p 型熱電特性を示す事を確認した。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ので、今回は特に Sr-rich 系(x=0.7)で高い n 型熱電特性を示すか否かに焦点をあてた。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ン量子数を見積もり、Table 1 に示す通り B サイトのイオン比率を求めた。その結果、x が増加するに従って Fe<sup>3+</sup> は中間スピンの比率が減少し低スピン like になることが確認された。ゼーベック係数 S と無次元性能指数 ZT を Fig.3 と Fig.4 にそれぞれ示す。特に、ZT の上限を意味する S<sup>2</sup>/L<sub>0</sub> は Pr-rich 系(x ≤ 0.3)の方が大きな値を示すが、κ 中のキャリア成分の割合を意味する κ<sub>c</sub>/κ は Sr-rich 系の方が大きな値を示し、x=0.7 で 850K で ZT=0.002 程度の n 型熱電特性を示すことが確認された。今後は、x=0.7 の系の B サイトに Mn を部分添加した Fe ペロフスカイト酸化物の中から、高い n 型熱電性能を示す n 型素子の候補材料を探索してみたい。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た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>			
<b>研究成果の公表方法</b> ※予定がある場合にタイトル、雑誌名をお書きください。			
“High-temperature thermoelectric properties of Pr <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub> (0.1 ≤ x ≤ 0.7)”というタイトルで、査読付論文が日本熱電学会誌 第 15 巻 第 1 号 (2018) に掲載予定。			
<b>知的財産権の取得状況又は取得予定</b> ※「発明等の名称」「発明者等」「出願人等」をお書きください			
<b>要望・感想</b> ※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。			
今後も 4 泊 5 日のマシンタイムを頂けますと幸いです。			

※) 1 期 (半年又は 1 年) 毎に、提出してください

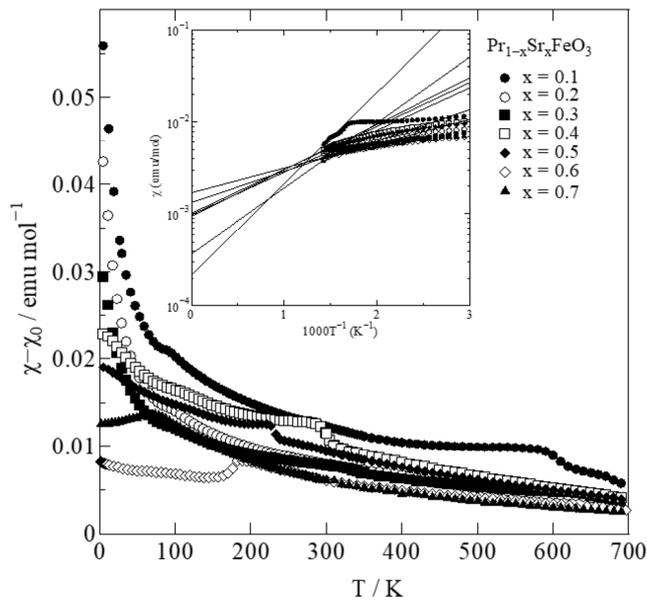


Fig.1  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.7$ ) の磁化率  $\chi$

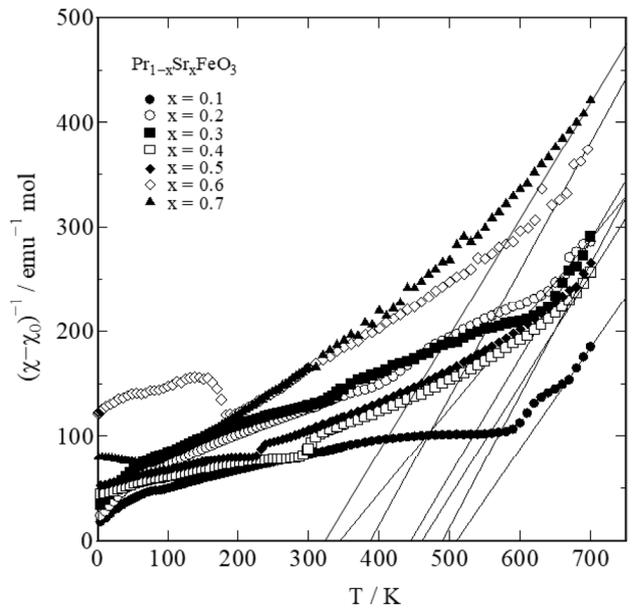


Fig.2  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.7$ ) の磁化率の逆数  $\chi^{-1}$

Table 1  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.7$ ) のキュリー一定数から評価した( $\text{Fe}^{3+}_{1-x}\text{Fe}^{4+}_x$ ) のイオン比率

samples	$\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$						
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
composition, $x$							
$\chi_0$ ( $\text{emu mol}^{-1}$ )	0.0002	0.0010	0.0004	0.0009	0.0010	0.0013	0.0017
$\Theta$ (K)	509.9(7)	344(5)	445(3)	461(2)	489.8(3)	387(4)	322(1)
$C$ ( $\text{emu K mol}^{-1}$ )	1.032	1.235	0.888	0.938	0.794	0.821	0.901
$\mu_{eff}$ ( $\mu_B$ )	2.872	3.142	2.664	2.739	2.521	2.563	2.684
spin quantum number, $s$	1.02	1.15	0.92	0.96	0.86	0.88	0.93
LS $\text{Fe}^{3+}$ ( $s=0.5$ ) (%)	42.9	25.1	42.7	34.2	39.4	32.5	21.8
IS $\text{Fe}^{3+}$ ( $s=1.5$ ) (%)	47.1	54.9	27.3	25.8	10.6	7.5	8.2
LS $\text{Fe}^{4+}$ ( $s=1.0$ ) (%)	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0	70.0

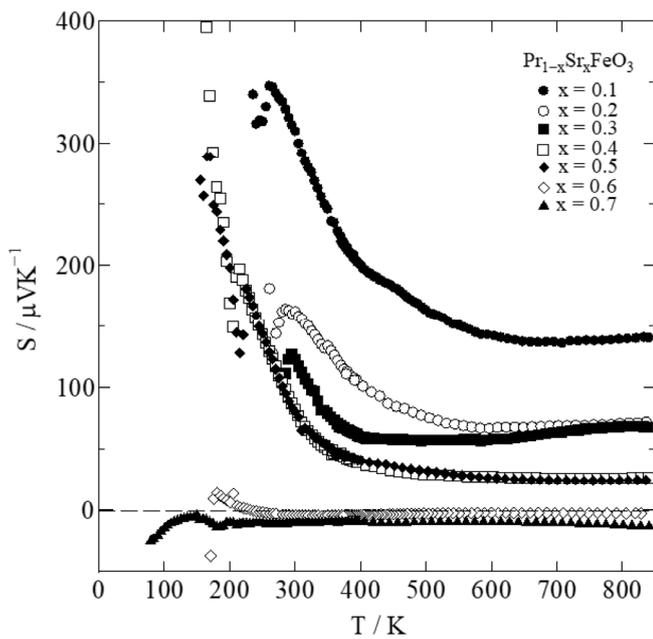


Fig.3  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.7$ ) のゼーベック係数  $S$

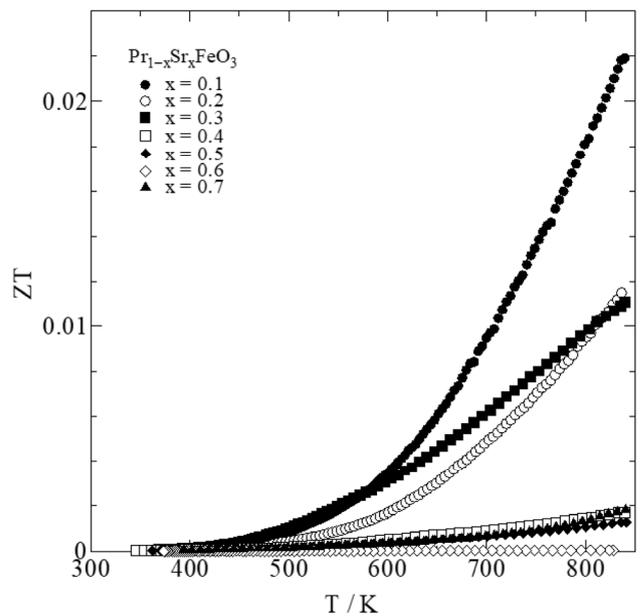


Fig.4  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.7$ ) の無次元性能指数  $ZT$