

2-3 遷移金属酸化物の金属—絶縁体転移

●代表者 高橋博樹 (物理・応用物理 教授)

●分担者 橋本拓也 (物理・応用物理 助教授)

【研究の概要および結果】

本研究では遷移金属酸化物の金属—絶縁体転移を、高圧下で調べることを目的とした。1986年に高温超伝導体が発見されて以来、遷移金属酸化物に対する関心はく、なかでも電気伝導性の高い物質は、物理的関心による基礎研究以外にも高温超伝導材料をはじめ燃料電池材料、巨大磁気抵抗材料、熱電材料など様々な応用研究が進められている。遷移金属酸化物の電気伝導性は物質により様々であるが、元素置換、酸素量制御、圧力効果などによって大きくコントロールすることが可能である。最近ニッケル酸化物で電気伝導率の高い物質の合成に成功しており、高圧下での研究を開始したところである。元素周期律表でニッケルは銅元素の隣であるがその磁氣的性質は大きく異なるため、ニッケル酸化物でも超伝導を示すことが実験的に証明されれば物理学上大きな意義がある。本研究では金属—絶縁体転移を示す物質を中心に、以前より用いられている装置を用いて圧力下における電気伝導性を測定し、並行して磁氣的性質を明らかにするために、新しい磁気測定用高圧装置を設計開発し測定を行う。

結果・考察は以下のとおりである。(1) Bi系酸化物超伝導体のなかで、他の超伝導体と比べ以上に低い T_c を持ったBi2201 CuサイトをNi, Znで置換した場合の T_c が圧力下で減少するのを観測した。これは置換したNi,Zn元素が超伝導電子対を破壊する効果が増強されたためと推測される。元素置換した試料の T_c が圧力で上昇すれば、圧力により不純物効果をキャンセルする可能性が生じ、Cuを含まない酸化物超伝導ができるのではないかとすることが期待されたが、この物質系では期待に反した結果であった。(2) 磁性と超伝導が共存する酸化物超伝導体 $RuSr_2GdCu_2O_8$ の高圧下の帯磁率測定から T_c が圧力でほとんど変化しない一方、 T_{Curie} が6 K/GPaで上昇することがわかった。 $RuSr_2GdCu_2O_8$ の T_c , T_{Curie} の圧力効果から、超伝導特性は強磁性相の影響を受け、圧力下での T_c の上昇が抑制されていると考えられる。(3) 最も一般的に使用されるピストンシリンダー高圧発生装置は通常2GPa程度の圧力を発生可能であるが、最近より強度の大きな材料NiCrAl合金を用いることによって3GPaを越える圧力まで発生可能となってきた。本研究でもこの材料を用いた装置を作成し高圧発生試験を行い、Biの圧力下における相転移を電気抵抗測定で検出することにより3GPaまでの圧力発生を確認し、ごく最近発見された酸化物超伝導体Pr247の T_c の圧力効果測定を行った。 T_c は圧力で上昇しており、現在継続して実験を行っている。(4) $Ce_{1-x}Re_xO_{2-0.5x-\delta}$ (Re: Y, Gd, Sm)の高温・各種酸素分圧下での安定性を実際の燃料電池の燃料極側作動環境に近い条件下で調べた。700°C以上かつ低酸素分圧で酸素欠損の発生に拠る還元膨張が観測された。還元膨張抑制のためには600°C以下での使用が望ましいことが判明した。また、 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-x}Ga_xO_3$ のGa置換量0.4までの試料を単相で合成することに成功した。熱膨張挙動の温度依存性測定からGa置換量0.0~0.2の試料の熱膨張係数は $17.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ 以上であったが、置換量を0.4にすると熱膨張係数 $12.2 \times 10^{-6} K^{-1}$ と $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9-\delta}$, La-Ga-O系酸化物の熱膨張と近い値となった。Ga置換により電気伝導は低下し $SrMnO_3$ 系に匹敵する電気伝導を示した。これらのITSOFC用材料の基礎物性解析を行うとともに、得られたデータを利用して実際の発電を目指す。