

Si-Te-Metal 三元系ガラスの局所構造と構造安定性の研究

新潟工科大学 柿 沼 藤 雄 東北大・金 研 櫻 井 雅 樹

1. はじめに (1 から 5 まで 10 ポイント)

カルコゲンを含むガラスは機能性材料として、特に光デバイスへの応用材料として多くの研究がなされている。Si-Te 二元系は、共晶組成である 15at.%Si から 30at.%Si の組成範囲でガラス化することが知られている。これまで構造解析により、 $\text{Si}_{15}\text{Te}_{85}$ ガラスでは SiTe_4 の四面体構造が基本ユニットとして存在することを明らかにしてきた。また構造因子にプレピークが存在することから、中距離秩序構造の存在が示唆され、 $(\text{SiTe}_{4/2})_n$ ネットワークが物性と深いかわりを持つと考えられる。Si-Te 系はガラス化するものの DSC は複雑な曲線を示し、不安定なガラス構造を持つ。本研究では Si-Te 系に第三元素を添加することで、 $\text{SiTe}_{4/2}$ 構造の安定化をはかり、添加金属の組成を変えることで、添加金属と母体元素との結合の性質によるガラス形性能や構造安定性などへの影響を調べ、Si-Te-Metal 三元系ガラスの物性と原子構造との関係を明らかにすることを目的とする。

2. 研究経過

$\text{Si}_{15}\text{Te}_{85-c}\text{M}_c$ ($\text{M}=\text{Ag}, \text{In}$, $c=0, 3, 5, 7$) 三元系アモルファス試料の作成をメカニカル・グラインディング (MG) 法と液体急冷法で作成を試みた。純度 6N の Si、Te と Ag あるいは In をそれぞれの原子組成になるように秤量し、石英カプセルに真空封入した試料容器を電気炉で 900°C に 24 時間保持し、その後、自然冷却で、結晶試料を、また、食塩を溶かした氷水 (約 -5°C) で急冷してガラス試料を作成した。この結果、液体急冷法ではすべての組成試料がガラス化していたことを X 線で確認した。徐冷して作成した試料は、Ag 3% の試料を除いて結晶化していた。Ag 5% の試料は結晶のピークがあるものかなり部分がガラス化していた。これらの結晶試料を MG 法にかけるため、乳鉢で粉碎して粉末状にしている過程で、Ag および In の 5% 組成の試料以外では合金試料は粉碎の過程で乳棒がコーティングされるほどの揮発性を示した。このため 5% Ag, In の組成以外の試料の MG は行わなかった。急冷法で作成した試料はすべてガラス化していたので、示差走査熱量測定 (DSC) でガラス転移温度 (T_g)、結晶化温度 (TC)、融解温度 (T_m) を求めた。また、昇温速度を 10、15、20、25 と $30^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で測定を行い、活性化エネルギーを求めた。

3. 研究成果

MG 法によるアモルファス化過程の観察は、遊星型ボールミルを用いて行った。回転速度を 300rpm で合計 50 時間までのミリング時間で 10 時間ごとに粉末試料を X 線回折でアモルファス化過程を観察した。 $\text{Si}_{15}\text{Te}_{80}\text{Ag}_5$ 試料は作成時でかなりの部分ガラス化していたが、ミリングすることにより次第にピークがシャープになっていき今回のミリング条件ではオーバーミリングとなった。アモルファス化するためにはより弱いパワーでミリングする必要があると思われる。これに対して、 $\text{Si}_{15}\text{Te}_{80}\text{In}_5$ 試料では、300rpm でのミリングでピークが幾分ブロードになるものの 50 時間までのミリングでは顕著な変化は見られなかった。この試料ではより長時間かより強いパワーでのミリングが必要と考えられる。Te を 5% Ag あるいは In で置換した試料のミリングに対する応答はかなり異なっており、Ag と Te、In と Te の結合の性質の違いを反映しており、これによる $\text{Si}_{15}\text{Te}_{85}$ の原子構造への Ag と In の影響の違いを反映していると考えられる。現在、アモルファス化のための条件をミリングのパワーを変えて調べているところである。

液体急冷法で作成した試料についての X 線回折測定で、Ag の組成を変えた試料では、第 1 ピークの第 2 ピークに対する強度比の組成変化を見ると 5% で極大を示すのに対して、In では In 濃度の増加に伴い大きくなる変化を示した。このことは徐冷したときの試料状態の違いと関係するようと思われる。図 1 の DSC のスペクトルを見ると Ag では、3% 組成の融解ではピークが 2 つに分かれているが、組成が増加するにつれてその温度差は小さくなり、7% ではひとつになっている。これは Ag 濃度の増加によりより均質なガラス状態になっていることを示している。これに対し、In では 3% 組成で融点がひとつのピ

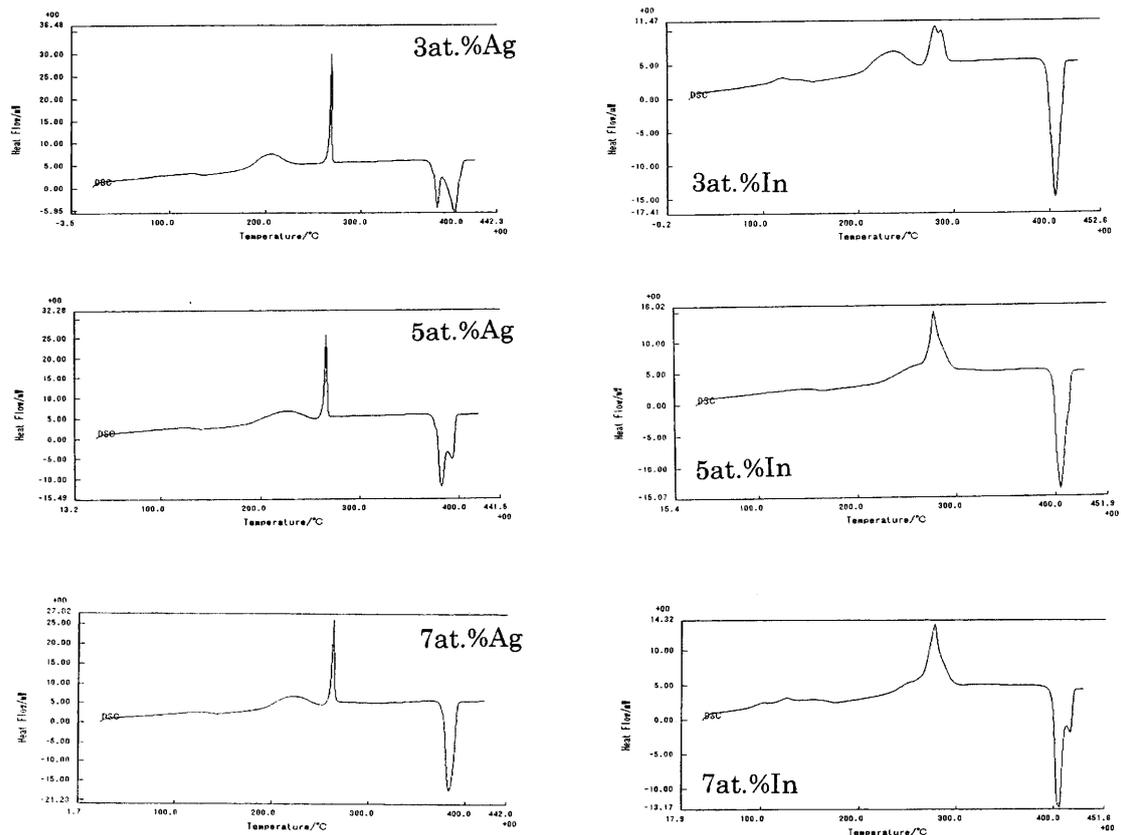


図1 $\text{Si}_{15}\text{Te}_{85-c}\text{Ag}_c$ と $\text{Si}_{15}\text{Te}_{85-c}\text{In}_c$ ($c=3,5,7$) の DSC 曲線

ークであるのに7%組成ではピークが分離する傾向を示している。また、ガラス転移温度と結晶化温度の間でブロードなピークが存在し、過冷却状態で何らかの構造変化があることを示している。この温度は添加金属濃度の増加に伴い高温側に移動している。また、Ag に比べて In では結晶化温度に近く、構造安定性の違いを反映していると思われる。

DSC 曲線からガラス転移温度とガラス形成能 $K_g = (T_c - T_g) / (T_m - T_c)$ を求めた結果を表1に示した。ガラス転移温度は Ag と In の濃度の増加とともに高いほうに移動した。一方、ガラス形成能は Ag や In 濃度の増加とともに減少し、原子構造の安定化の機構と関係すると考えられる。

表1 $\text{Si}_{15}\text{Te}_{85-c}\text{M}_c$ のガラス転移温度とガラス形成能

	$T_g(\text{K})$	K_g		$T_g(\text{K})$	K_g
$\text{Si}_{15}\text{Te}_{82}\text{Ag}_3$	395.3	1.32	$\text{Si}_{15}\text{Te}_{82}\text{In}_3$	395.2	1.26
$\text{Si}_{15}\text{Te}_{80}\text{Ag}_5$	403.0	1.18	$\text{Si}_{15}\text{Te}_{80}\text{In}_5$	426.7	0.97
$\text{Si}_{15}\text{Te}_{78}\text{Ag}_7$	406.1	1.08	$\text{Si}_{15}\text{Te}_{78}\text{In}_7$	435.4	0.88

4. まとめ

$\text{Si}_{15}\text{Te}_{85-c}\text{M}_c$ ($M = \text{Ag, In}, c = 3, 5, 7$) 三元系について、液体急冷法によりガラス試料を作成し、X線回折と示差走査熱量測定を行った。これらの合金のガラス形成能は0.8–1.35の間にあり、かなり大きな値を持ち、容易にガラス化する系であることが得られた。 $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85-c}\text{Ag}_c$ ガラスに見られるガラス形成能が5 at.%Ag で極大を持つ振る舞いは見られないが、ガラス形成能は Ge-Te-Metal 系に比して、Si-Te-Metal 系の方が大きい結果が得られた。今後、より詳細な構造解析を行い、添加金属元素周辺の原子構造や結合の性質と構造安定性について検討する。

金属ガラス形成合金の液体から過冷却液体領域における粘度の連続測定法の開発

兵庫県立大学大学院工学研究科 山崎 徹、前田 悟 (院生)、深見 武
 東北大学金属材料研究所 横山嘉彦、木村久道、井上明久
 ROMCOF 東北大 西山信行

1. はじめに

近年、Zr 基合金を始めとして、多くの多元系合金においてバルク状金属ガラスの形成が可能となり、これらの合金の最適作製条件の探索や大過冷却能に由来する液体構造の解明が重要とされている。このため、これら合金の過冷却液体状態での粘性の温度依存性に関する正確なデータが必要とされている。しかしながら、Zr 基金属ガラス合金は T_g 以上の温度での酸化の影響が大きく、従来の振動法や回転法等の比較的長い測定時間を要する粘度測定法の採用は困難である。筆者らは、これまでに、 T_g 以上の高温度雰囲気において酸化の影響を軽減するため、加熱速度を 20 K/min から最高 400 K/min まで高速化し、試料への一定荷重条件でのマイクロ圧子の貫入深さを精密に計測することで、過冷却温度領域における粘度の温度依存性を短期間で計測できる測定方法を開発してきた。本研究では、この貫入式粘度測定法を用いて、 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 金属ガラスの過冷却液体の粘性の温度依存性と、DSC 測定との相関性について検討した。

2. 研究経過

金属ガラスの形成能を有する $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 系合金を用いて、試料への一定荷重条件でのマイクロ圧子の押し込み深さを精密に計測し、ガラス転移温度以上の過冷却液体粘度と温度との関係を検討してきた。昨年度までの研究において、ガラス転移温度以上においては雰囲気による酸化の影響が著しいが、200 K/min 以上の高速加熱条件下では酸化の影響を除去できることを示した。しかしながら、このような高速加熱条件下における試料温度の追従生について検証する必要がある。本年度は、DSC 測定を、同様に高速加熱条件下で実施し、過冷却状態から結晶化開始時までの粘度を測定することにより、試料温度を検証するとともに、結晶化挙動と粘度変化との相関性を検討した。

3. 研究成果

Fig. 1 に $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 金属ガラス合金の過冷却液体温度領域における粘度の温度依存性と DSC 測定結果を示す。ここでは、加熱速度を 20 K/min から最高 400 K/min までの範囲で変化させて測定した。加熱速度の増加とともに、測定粘度は低下し、結晶化温度が高温度側へのシフトすることにより粘度測定範囲は拡大した。DSC 測定結果と比較すると、測定温度の上昇とともに、一旦、粘度が極小値を示し、その後、粘度の上昇が開始した後に結晶化が開始しており、結晶化開始以前に、大きな粘度の上昇が観察されることが明らかとなった。Fig. 2 に 400 K/min で加熱したときの圧子貫入挙動と粘度変化挙動を比較した結果を示す。 T_g 以上の約 440°C 付近から圧子は温度の上昇とともに加速度的に貫入速度を増し、粘度が低下するが、505.7°C から粘度の上昇が観察されるようになる。また、534.5°C から圧子の貫入は停止し始め、この温度は DSC 測定から求めた結晶化開始温度と良く一致していた。これらの結果から、加熱速度が 400°C/min の高速加熱条件下においても、粘度と DSC 曲線の変化とが良く一致しており、試料温度は良く追従していると判断される。Fig. 3 に T_g (ガラス転位温度:粘度計、DSC), T_{x0} (粘度上昇開始温度:粘度計), T_{x1} (結晶化開始温度:粘度計、DSC) および、 $\Delta T_{x0}=(T_{x0}-T_g)$, $\Delta T_{x1}=(T_{x1}-T_g)$, を比較して示した。加熱速度が増加するとともに、 ΔT_{x1} は大きく増加したが、 ΔT_{x0} の増加は非常に小さいことがわかる。

4. まとめ

上記の研究において、高速加熱条件下での粘度測定法がほぼ確立し、Zr 基の活性な合金系の粘度測定が可能になった。今後は過冷却液体領域での構造緩和挙動、添加元素の粘度に及ぼす影響等を系統的に検討し、優れた特性を有する金属ガラスの安定した作製条件を確立する。

5. 発表 (投稿) 論文

1. T. Yamasaki, S. Maeda, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura and A. Inoue; Journal of Intermetallics, (2006) in press.
2. T. Yamasaki, S. Maeda, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura and A. Inoue; Viscosity Measurements of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ and $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ Supercooled Liquid Alloys by using a Penetration Viscometer, Mater. Trans. Vol. 46 (2005), 2746-2750.
3. Y. Yokoyama, Y. Akeno, T. Yamasaki, P. K. Lian, R. A. Buchanan, A. Inoue; Evolution of Mechanical Properties of Cast $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ Glassy Alloys by Structural Relaxation, Mater. Trans. Vol. 46 (2005), 2755-2761.
4. T. Yamasaki, H. Ushio, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura, K. Sasamori and A. Inoue, Viscosity of Some Fe-Ni Based Liquid Alloys and Their Rapid Solidification, J. Metastable & Nanocrystalline Materials, 24-25 (2005), 267-274.

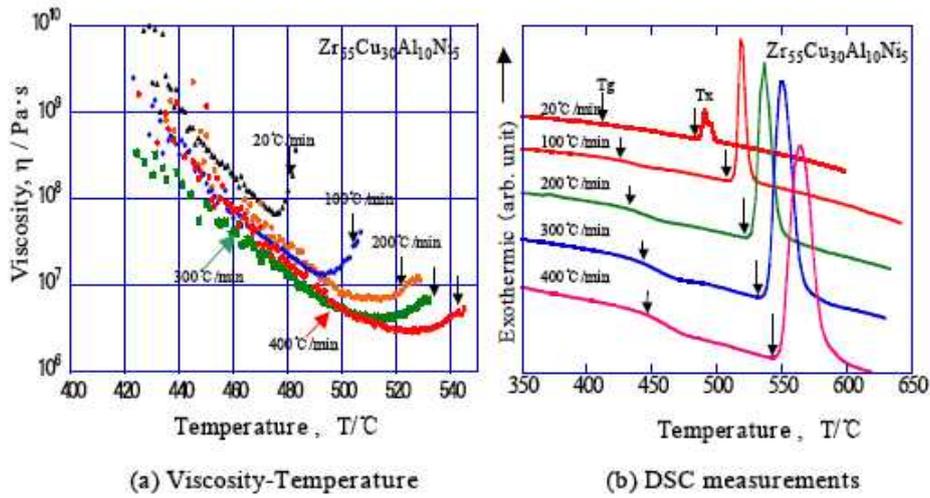


Figure 1 Viscosity-temperature relationships and DSC measurements of the $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk metallic glasses at various heating rates between 20°C/min and 400°C/min.

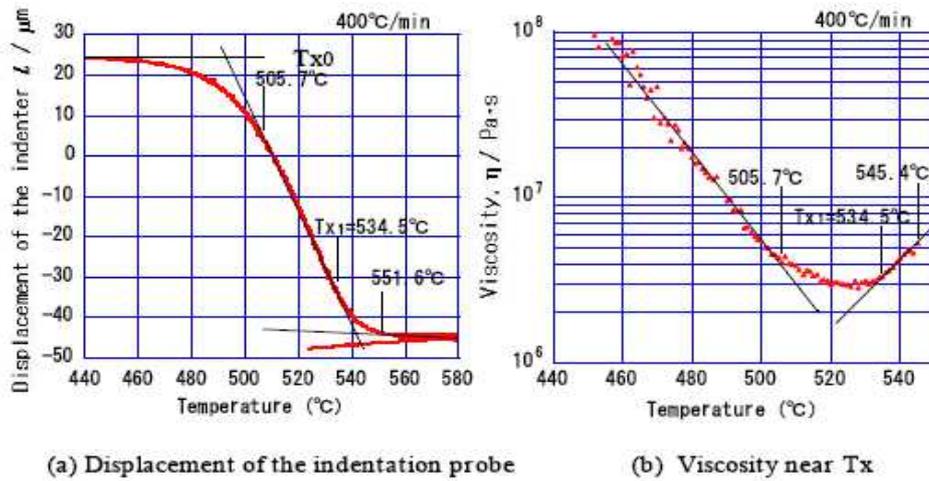


Figure 2 Displacement behaviors of the indentation probe of the viscometer and their corresponding viscosity of the $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk metallic glasses at a heating rate of 400°C/min.

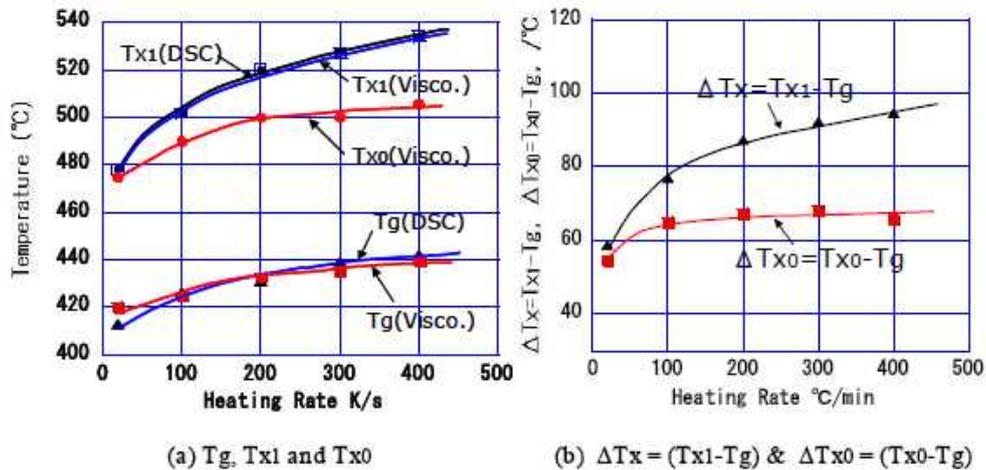


Figure 3 Glass transition temperature (T_g), starting temperature of crystallization (T_{x1}), starting temperature of viscosity-increase (T_{x0}), supercooled liquid region, $\Delta T_x = (T_{x1} - T_g)$ and $\Delta T_{x0} = (T_{x0} - T_g)$, of the $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk metallic glasses as a function of heating rates between 20 and 400°C/min.

超伝導性金属ガラスの機械的特性

兵庫県立大院工 岡井大祐、深見 武、山崎 徹
東北大金研 加藤秀実、笹森賢一郎、高橋利次、木村久道、井上明久

1. はじめに

金属ガラス中に超伝導相を分散させることで実現できる超伝導性金属ガラスは、高強度な超伝導線材の可能性がある。超伝導性金属ガラス作製方法としては、(1) 金属ガラス作製の casting 過程で、金属ガラスへの超伝導相の導入、(2) 熱処理による金属ガラスへの超伝導相の導入などが考えられる。また、金属ガラスの特徴は、ガラス転移温度 (T_g) 以上から結晶化温度 (T_x) 以下の温度領域での過冷却液体状態において、高易加工性を発現することが挙げられる。この過冷却液体状態領域の超粘性流動を利用することで、金属ガラスは比較的容易に線材化が可能である。過冷却液体領域温度で熱処理による金属ガラスの超伝導化、そして超粘性流動を利用した延性加工を組み合わせることで、超伝導金属ガラス線材は一熱処理プロセスで作製が可能であり、製造工程の簡略化と製造コストの面で応用の観点から魅力的な材料である。

2. 研究経過

本研究では、過冷却液体領域温度で熱処理による $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの超伝導化と延性加工を行い、その機械的特性を調べることとした。Ar 雰囲気中でアーク溶解した母合金から銅鑄型鑄造法を用いて $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ 金属ガラスを作製した。金属ガラスの超伝導化と延性加工プロセスでは、試料を過冷却液体温度の範囲内 ($415\sim 420^\circ\text{C}$) で $20\sim 40\text{min}$ 間プレアニール (金属ガラス中に超伝導相の導入) を行い、連続工程として引張試験装置を用いて $5\times 10^{-4}\sim 1\times 10^{-3}/\text{s}$ で試料の延性加工を試みた。試料の機械的特性をビッカース硬度計 (圧子荷重 1Kg 、 15sec 間) により調べた。試料の電気抵抗測定には四端子法を用いた。また、四端子法を用いた電気抵抗測定は約 $2\text{K}\sim 300\text{K}$ の温度範囲で行った。

3. 研究成果

図 1 に $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ 金属ガラスのプレアニールと延性加工後の試料を示す。As-cast 試料と延性加工した試料を比較すると、約 2 倍の伸びを示すことがわかった。ここでの伸びは試料を引っ張るためのショルダー部分を除いた領域として評価を行った。また、試料①、②は延性加工中に切断した。本実験では、全ての試料がプレアニール後でも金属ガラスの熱的特性を失うことなく、超粘性流動を利用した延性加工ができた。図 2 に $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ のプレアニールと延性加工後の試料の X 線回折パターンを示す。As-cast 試料と試料①、③の X 線回折パターンを比較すると、試料①、③においては結晶化による回折ピークを確認することができなかった。一方、試料②は、プレアニールで結晶化が進んでいることがわかった。表 1 に試料のビッカース硬さ Hv を示す。ビッカース硬さ Hv は結晶化が進んでいる試料②が最も大きい値を示すことがわかった。

表 1 に試料のビッカース硬さ Hv

	As-cast 試料	試料①	試料②	試料③
Hv	492	516	604	512

図 3 に $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ のプレアニールと延性加工後の試料の電気抵抗特性を示す。結晶化が最も進んでいた試料②は約 2.7K で電気抵抗が急激に減少し、 2.6K ゼロ抵抗を示した。本実験より、試料②では、プレアニールで、金属ガラス中に臨界温度 $T_c=2.7\text{k}$ の超伝導相の導入を効果的に行うことができた。一方、試料①、③に関してはプレアニールの時間が短かったため、金属ガラス中に超伝導相の導入されていないことがわかった。プレアニールの条件が、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ の加工後の超伝導特性と機械的特性に大きな影響を与えていることがわかった。 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ の超伝導特性と機械的特性のそれぞれの特性を考慮して、プレアニールの条件を最適化する必要がある。

4. まとめ

過冷却液体領域温度領域で $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの超伝導化と延性加工を行った。この一連のプロセス (プレアニール条件: $415^\circ\text{C}\cdot 40\text{min}$ 間保持-引っ張り条件: $1\times 10^{-3}/\text{s}$) で $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ の超伝導化と約 2 倍の長さに延ばすことができた。また、超伝導化と延性加工後の試料のビッカース硬さ Hv は、As-cast 試料と比較して 1.2 倍大きい値を示した。

5. 発表論文

- (1) Temperature Dependence of Elastic Constant of Zr-Cu-Al-Ni Bulk Glasses Measured by Ultrasonic-Wave Resonance, D. Okai, K. Kakei, T. Fukami, T. Yamasaki, T. Zhang and A. Inoue, Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, 24-25, 81-84 (2005).
- (2) Temperature dependence of linear expansion coefficient for Zr based glassy metals in low temperatures, T. Fukami, H. Yamamoto, S. Sonobe, D. Okai, T. Yamasaki, T. Zhang and A. Inoue, Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, 24-25, 487-490 (2005).

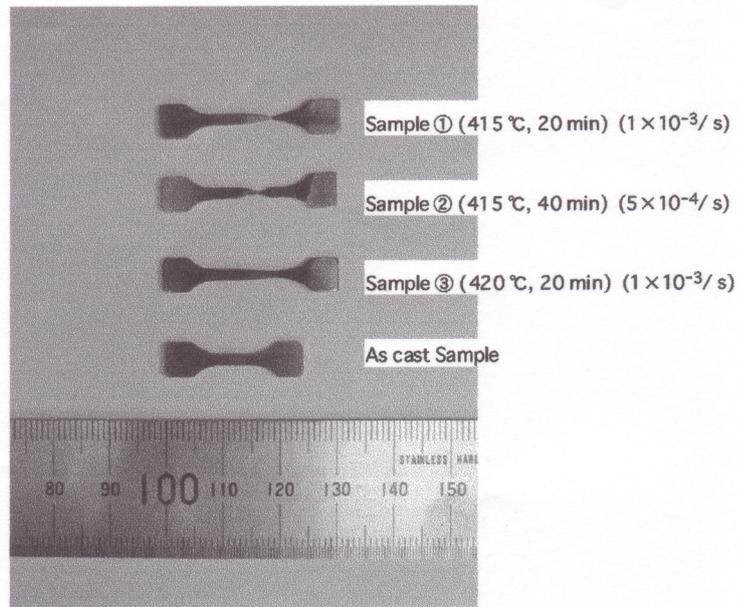


図 1 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ 金属ガラスのプレアニールと延性加工後の試料

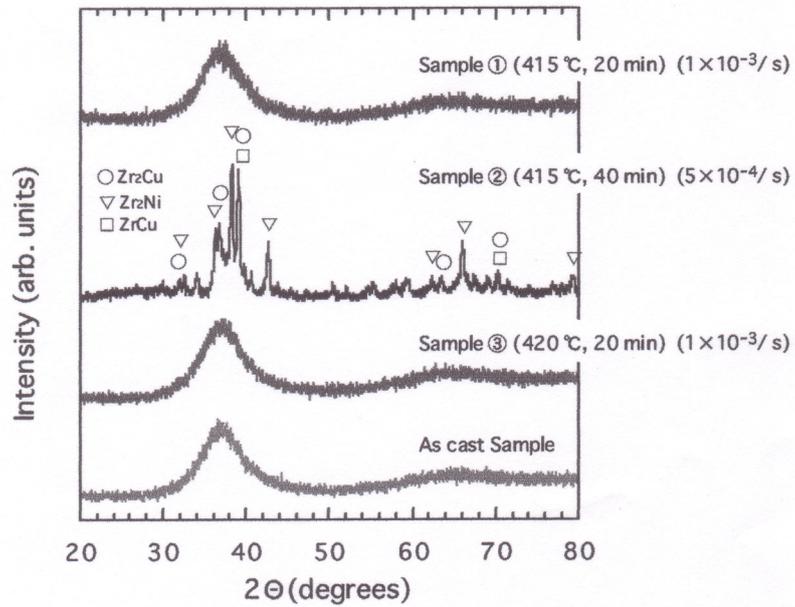


図 2 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ のプレアニールと延性加工後の試料の X 線回折パターン

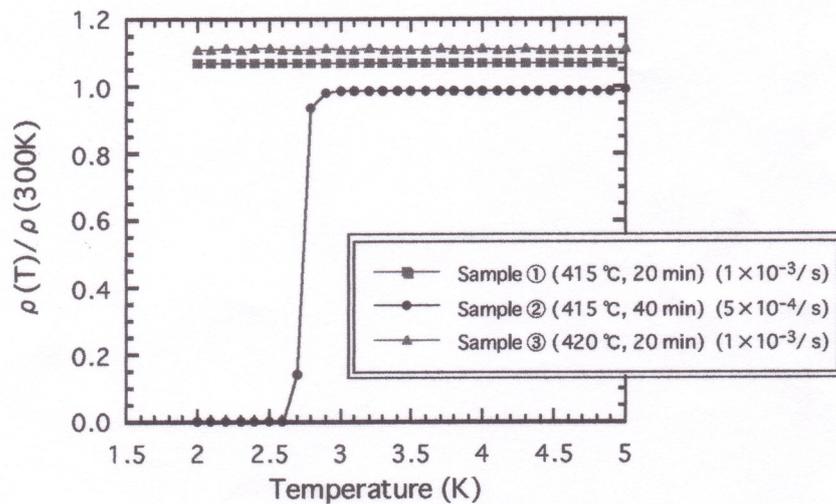


図 3 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ のプレアニールと延性加工後の試料の電気抵抗特性

構造不規則型強相関合金における超伝導の研究

室蘭工大工 村山茂幸、雨海有佑、岡田宜正
東北大金研 小尾俣久

1. はじめに

代表的な強相関電子系を形成するCe金属を基とした金属化合物には、近藤格子、重い電子、反強磁性、スピン密度波(SDW)、非フェルミ液体状態、電気4重極秩序、エキゾチック超伝導など、様々な磁性と伝導が出現する。この原因として、セリウムの4f電子と伝導電子との相関や4f電子同士の相互作用、およびこれらの競合など強相関4f電子の存在が重要であると考えられる。一方、構造不規則性合金に関しては、磁性材料の観点から、3d遷移金属あるいは4f局在モーメントを持つ希土類系が主な研究対象とされて来たが、構造不規則性を有する強相関4f電子系物質については、その存在さえほとんど知られていない。最近我々は、構造不規則合金Ce-Mnをスパッタリング法で初めて作製し、電気抵抗、熱膨張、比熱等を測定した。その結果、熱膨張測定において常温付近では巨大な熱膨張係数が出現し、低温領域では、電気抵抗に重い電子系の特徴である T^2 依存性が現れ、電子比熱係数 γ が、 $\gamma > 200 \text{ mJ/molK}^2/\text{Ce}$ と非常に大きく、構造不規則性合金系(非晶質物質)ではほとんど初めてコヒーレントな重い電子状態を観測した。しかし我々がこれまで研究をしてきたCe-Mn系においては、Ce元素の高濃度Kondo効果の振る舞いの構造不規則性によって及ぼされる影響を見るためには相手元素としてのMnは反強磁性の志向及びlocalize的志向が強いためCeの振る舞いを見る上では適切な元素とは言い難い。そこで我々は、今年度新たにCeを基とし相手元素としてlocalize momentを持ちにくい元素を選んだいくつもの構造不規則性合金(アモルファス合金)系を作製し、これらについて重い電子の振る舞いを示すかどうかを電気抵抗測定、比熱測定、磁化測定等により調べている。

最近、非晶質合金Ce-Ruにおいて超伝導転移($T_c=3.6\text{K}$)も確認した(この系についてはSumiyama等が既に超伝導を見だしている)。これまで重い電子状態の多様な磁性と伝導は純良単結晶において観測されてきたが、構造不規則系においても存在しうる可能性が出てきた。そこで、Ce-Ge、Ce-Al、Ce-B、Ce-Ru、Ce-Rh、Ce-Pd、Ce-In等を中心とする構造不規則性合金を系統的に作製し、インコヒーレントな強相関4f電子が関与する異常な熱的性質および輸送現象を明らかにして行く。特に超伝導出現の有無を確認し系統的な研究を行うとともにそのメカニズムを追求する。超伝導の出現に際しては、それが従来のBCS型超伝導か重い電子系特有の超伝導かを判断する。かようにして得られた結果を重い電子系の理論や遷移金属非晶質系の遍歴電子モデル等と比較検討し、新たな強相関電子相とその発現機構に迫る。

2. 研究経過

昨年度に引き続いて今年度もこれまで以下に示すような試料を作製した。作製はアーク溶解して作った母合金ターゲットを直流高速スパッタ装置を用いCu基板上にスパッタして作製した。スパッタ条件は、初期真空度が凡そ 2×10^{-7} torr、スパッタ中はAr圧がおおよそ 4×10^{-2} torrでsputter rateはおおよそ $1000 \text{ \AA}/\text{min}$ である。現在までに作製した試料は、 $\text{Ce}_x\text{Ge}_{100-x}$ ($x=33, 50, 67$)、 $\text{Ce}_x\text{Al}_{100-x}$ ($x=25, 50$)、 $\text{Ce}_x\text{B}_{100-x}$ ($x=20, 50, 75$)、 $\text{Ce}_x\text{Rh}_{100-x}$ ($x=20, 33, 80$)、 $\text{Ce}_x\text{Pd}_{100-x}$ ($x=20, 80$)等である。またCe-Ruについては $\text{Ce}_x\text{Ru}_{100-x}$ において x を15から80迄変えた一連の試料を作製した。出来た試料はXRDによりアモルファス単相である事を確かめた。電気抵抗測定は通常4端子測定法により2KからRT迄行った。また磁化測定はSQUID磁束計により行った。熱膨張測定、比熱測定は現在実験が進行中である。

3. 研究成果

前年度に得られた結果も加味して以下に示す。Ce-Ge, Al, B系については全ての試料で低温で孤立

系Kondo効果を表していると思われる電気抵抗の $\log T$ の振る舞いが見られたが、極低温領域において T^2 に従う抵抗の減少は見られなかった。これらの系及びCe-Rhでは、低温でspin glassを示す磁化の振る舞いがCe₅₀Ge₅₀、Ce₆₇Ge₃₃で見られた他はいずれも磁化率は低温で急上昇しており、いずれの系においてもCeのlocal momentが現れていると思われる。ただCe₂₅Al₇₅では低温で自発磁化の発生によると思われる強磁性的振る舞いが見られるがこの理由はまだ解らない。Fig.1に磁化測定より得られたeffective local moment p_{eff} を示す。図で見られるようにCe-Ru系ではlocal momentがRu-sideで消失し、Fig.2で見られるようにこの領域で超伝導が現れる。TcはCe量の増加に従い急激に下がる事が分かる。斯様に超伝導の発生はCeのlocal momentの消失と関係しておりlocal momentを消失したCe-ionが超伝導の出現に関与している可能性もある。このCe-Ruの超伝導に関しては結晶においてはCeRu₂に現れた超伝導がBCSで説明できるのか、それとも重い電子系特有のものか現在もまだ確定しておらず議論のあるところであり、アモルファスCe-Ruで現れた超伝導に関しても今後更に考察が必要である。また一方同じようにlocal momentの非常に小さいCe-Rh系に於いては1.7Kまで超伝導は現れていない。これに就いては今後更に低温における測定を準備している。現在Ce系構造不規則性合金において超伝導の出現はCe-Ru系にしか見られておらず更なる探索が必要である。またCe-RuにおいてCe-rich側では低温での電気抵抗に T^2 に乗る傾向があらわれcoherentなKondo状態に移行していく事が認められた。いずれにせよ、Ce-Ru系を除いて低温においてCeは一部Kondo効果を起こしてはいるもののcoherentな状態にはなっておらず、かなりのf電子はlocalizeしているものと思われる。

4. まとめ

前年度に引き続いてCeを基とした構造不規則性合金についての重い電子的性質の考察を行っている。Ce-Xアモルファス合金(XはB, Al, Ge, Ru, Pd, Rh等)のかなりにおいて孤立系のKondo効果が特徴的な $\log T$ の振る舞いが電気抵抗の温度変化に現れたが、Ce-Ru合金ではCe側において電気抵抗の温度依存性に T^2 に依存する係数Aの大きな値が現れた。この事はCe-Ru系ではcoherent Kondo stateが低温で実現していると言える。またRu側においては低温でRu組成の比較的広い範囲(60at%以上)で超伝導が現れる。この超伝導状態はCeのlocal momentがRu-sideで殆ど消失する事と関係しているように見え重い電子の特徴の現れと見る事もできるが、通常のBCS状態なのかまたは重い電子系に特徴的なものなのかは現在まだ断定できず今後研究していく予定である。同じようにlocal momentが殆ど消失するCe-Rh系での超伝導の出現の有無もこれから調べていく。

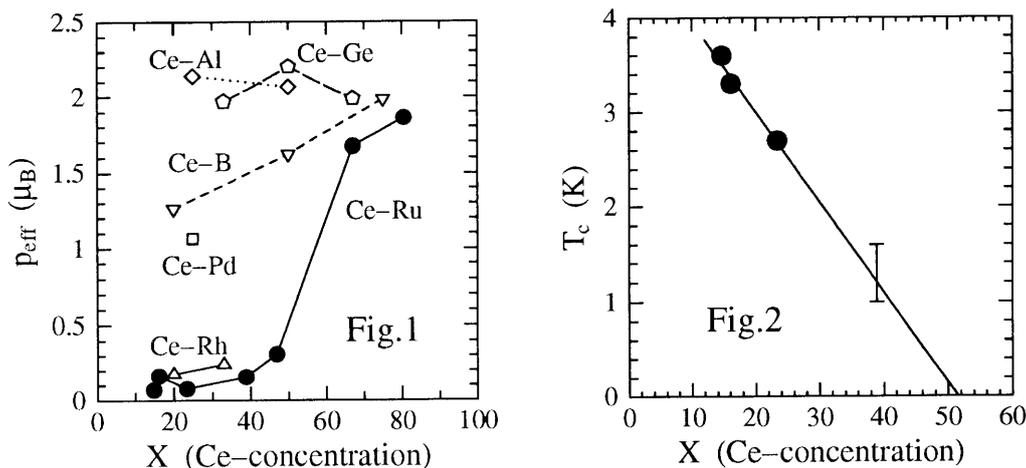


Fig.1 Effective Bohr magneton number p_{eff} per Ce-ion as a function of Ce-concentration of present Ce-X amorphous alloys. Fig.2 Superconducting transition temperature T_c as a function of Ce-concentration of Ce-Ru alloy.