

研究代表者

室蘭工業大学・工学部・村山茂幸

研究分担者

室蘭工業大学・工学部・雨海有佑、室蘭工業大学大学院・博士前期課程・佐藤基承
東北大学・金属材料研究所・高梨弘毅

1. はじめに

Ce を中心とした希土類金属間化合物における重い電子などの強相関電子状態は、 f 電子を持つ希土類サイトの周期性が重要とされているため、実験研究においては一般的に純良な単結晶試料による研究が行われる。そのため、構造不規則系に関する強相関電子の研究例は少ない。また、強相関 f 電子系の不規則性による効果は明らかではなく、その存在すら否定的に捉えられていた。構造不規則合金における研究のユニークな点として、任意の元素同士での試料作製が可能であり、その組成比を構造の変化を伴わずに任意で作製することができる。このことから、積極的な元素置換や組成変化を行うことが可能である。

我々はこれまでに Ce と 2 元金属間化合物を持たない Mn を相手元素にした構造不規則型(a -)CeMn および、2 元金属間化合物を持ち、過去に研究例のある a -CeRu を幅広い組成範囲で作製し、その基礎物性測定を行ってきた。その結果、両合金とも Ce 高濃度において重い電子が出現することが判明した。また、CeRu では、Ce 低濃度側で超伝導が観測された。このことは、結晶化合物で実現している強相関 f 電子が関与する重い電子状態や超伝導が電子状態をブロッホ関数で記述することのできない『非ブロッホ系』においても実現したことを指摘した。

これらの結果を受けて、インコヒーレントな強相関 f 電子が関与する非ブロッホ型希土類合金の磁性と伝導を明らかにすると共に、新たな物質探索に関する研究を進めている。

2. 研究経過

CeMn 合金は、Ce 低濃度でスピングラス的振る舞いを示すのに対し、Ce 高濃度では巨大な電子比熱係数 γ ($\sim 200 \text{ mJ/molK}^2$) や電気抵抗の低温で巨大な係数 A を伴った T^2 依存性など、重い電子的振る舞いが観測される。この重い電子状態を明らかにするため、Ce 高濃度側の Ce に対し、同じ希土類金属で f 電子を持たない Y で置換した (Ce, Y)Mn 合金を作製した。その結果、Ce 当たりで評価した γ は Ce 濃度に寄らず巨大であり、電気抵抗では Kondo 効果に起因する $-\log T$ 依存性が明らかになった。また、得られた γ と A は近年提案されている軌道縮退を考慮した Kadowaki-Woods 則に従うことが判明した。一方、CeRu では Ce 低濃度で超伝導 (Ce 濃度 15%, $T_c \sim 3.5 \text{ K}$) が出現した。超伝導転移温度 T_c は、Ce 濃度の増加と共に減少し、Ce 濃度 50% 付近で消失する。さらに Ce が増加すると巨大な γ や A が観測され、重い電子的振る舞いを示す。磁化率の測定から、超伝導と重い電子の状態では Ce の価数が Ce の濃度によって変化している可能性を指摘したが、ごく最近、CeRu の価数状態を明らかにするため、XAFS 測定が行われた。その結果、Ce の価数が非磁性の +4 価に近い値において超伝導が出現し、Ce 濃度の増加と共に磁性を示す +3 価に近い値において重い電子が出現することがわかった。

本年度は、構造不規則 CeRu 合金に対する非磁性元素の置換効果を調べるため、Ce 高濃度側の Ce を同じ希土類元素で f 電子を持たない La を置換した a -Ce_{80-x}La_xRu₂₀ 合金 ($x = 20, 40, 60, 80$) を作製し、その基礎物性を調べた。

実験試料は、Ar アーク溶解によって母合金ターゲットを作製し dc 高速スパッタ装置により水冷された Cu 基板上に得られた。Cu 基板は、機械的研磨およびカーボンカッターにより除去した。構造評価は XRD により評価した。物性測定は、SQUID により磁化の温度依存性 (2~300 K, 100 Oe)、交流 4 端子法により電気抵抗の温度依存性 (5~300 K) を行った。

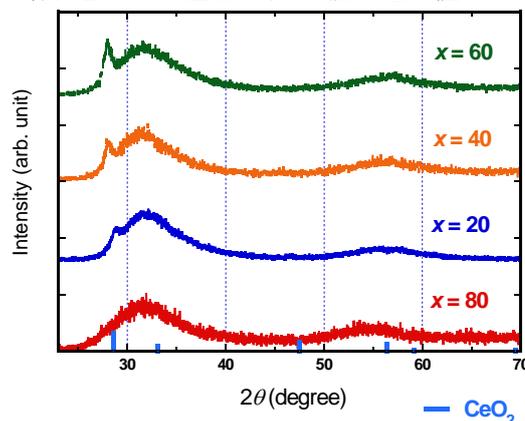


Fig. 1 XRD pattern for a -Ce_{80-x}La_xRu₂₀ alloys.

3. 研究成果

1) 構造評価

Fig. 1 に a - $\text{Ce}_{80-x}\text{La}_x\text{Ru}_{20}$ 合金の X 線回折パターンを示す。すべての試料において不規則系に観測されるハローパターンが観測され、得られた試料がアモルファス構造であることを示唆する。 $2\theta = 28^\circ$ 付近で観測されるピークは La 濃度の増加と共に小さくなり、全置換の $x = 80$ では観測されない。そこで酸化しやすい Ce に原因があると考え、Ce 酸化物の CeO_2 と比較した結果、この 28° 付近におけるピークは CeO_2 によるものと断定した。これは、表面の Ce が酸化したものと考えられ、物性測定の際に研磨することにより除去できるため、物性に影響を与えないと判断した。

2) 磁化測定

Fig. 2 に a - $\text{Ce}_{80-x}\text{La}_x\text{Ru}_{20}$ 合金 ($x = 0, 20, 40, 60$) の磁化率 χ の温度依存性を示す。 χ は、幅広い温度範囲で温度の逆数に比例する Curie-Weiss 的な常磁性の振る舞いを示した。磁化率の絶対値は La 濃度の増加と共に減少し、 $x = 60$ は $x = 0$ と比較して一桁小さくなる (Fig. 1 内挿図)。Curie-Weiss の式から、ワイス温度 θ と常磁性有効磁気モーメント p_{eff} を見積もった。

Fig. 3 に a - $\text{Ce}_{80-x}\text{La}_x\text{Ru}_{20}$ ($x = 0, 20, 40, 60$) のワイス温度 θ と常磁性有効磁気モーメント p_{eff} の La 濃度依存性を示す。 θ は $x = 0$ で -18 K を示すが、La 置換により急激に絶対値が減少し、 -5 K 程度のほぼ一定値を示す。 p_{eff} は、 $x = 80$ で $1.8 \mu_B/\text{Ce}$ と Ce^{3+} で期待される $2.5 \mu_B$ より小さい。また、La 濃度の増加と共に減少傾向にあるが、 $x = 60$ においても $1.2 \mu_B/\text{Ce}$ であり大きな減少は示さない。

Fig. 4 に $\text{La}_{80}\text{Ru}_{20}$ ($x = 80$) の磁化率の温度依存性を示す。4 K 以上の高温側では温度に依存せず、Pauli 常磁性的な振る舞いを示す。3 K 以下の低温側で急激に磁化が減少し、巨大な反磁性磁化が観測された。これは、超伝導転移 ($T_c \sim 3.0$ K) によるものと考えられる。

3) 電気抵抗測定

すべての組成において長距離秩序を持たない不規則系特有の高い抵抗率と測定温度範囲で 5% 以下の小さな温度依存性を示した。 $x = 0 \sim 60$ では、室温から 150 K 付近まで温度の減少と共に減少する。 $x = 0$ の 10 K 以下で観測された $-\log T$ 依存性が La 濃度の増加と共に高温側 ($30 \text{ K} < T < 150 \text{ K}$) に明確に観測される。この $-\log T$ 依存性は Kondo 効果によるものと考えられる。一方、 $x = 80$ では、室温から温度の減少と共に抵抗は増加し、30 K ~ 5 K の間で飽和傾向にある。今回は 5 K までの測定のため、超伝導転移に伴う抵抗の減少やゼロ抵抗は観測されていない。

4. まとめ

今回は、構造不規則型 $\text{Ce}_{80-x}\text{La}_x\text{Ru}_{20}$ 合金を作製し、その基礎物性測定を行った。すべての組成において、不規則系特有のハローパターンが観測された。 $2\theta = 28^\circ$ 付近に観測されたピークは CeO_2 と判断した。

磁化率より、La 濃度 $x = 0 \sim 60$ では Curie-Weiss 則に従う常磁性的な振る舞いを示した。Curie-Weiss 則から見積もられたワイス温度 θ は、La 置換により絶対値が急激に減少した。常磁性有効磁気モーメント p_{eff} は、La 濃度と共に僅かに減少傾向にあるが、大きく減少しない。 $x = 80$ では、4 K 以上で Pauli 常磁性的な振る舞いを示す。また、3 K 以下の低温で、超伝導に伴う巨大な反磁性磁化が観測された。

電気抵抗測定より、不規則系特有の高抵抗と小さな温度依存性が観測された。 $x = 0 \sim 60$ の試料において、Kondo 効果に起因する $-\log T$ 依存性が観測された。その温度範囲は、La 置換により高温側へシフトした。

今後は、さらに低温の電気抵抗測定を行い、重い電子状態や超伝導状態を明らかにすると共に、比熱測定を行い、格子比熱や磁気比熱・電子比熱を評価し、強相関電子の基底状態を明らかにする予定である。

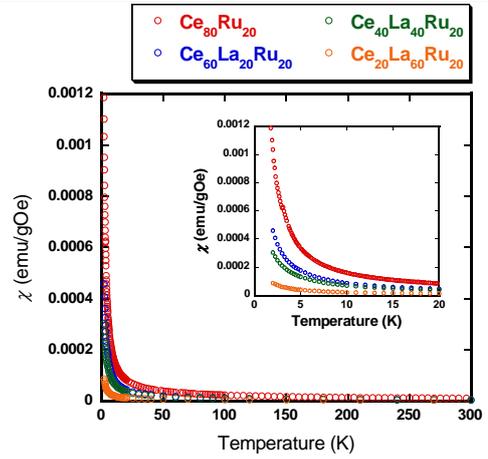


Fig. 2 Temperature dependence of susceptibility χ for α - $\text{Ce}_{80-x}\text{La}_x\text{Ru}_{20}$ alloys

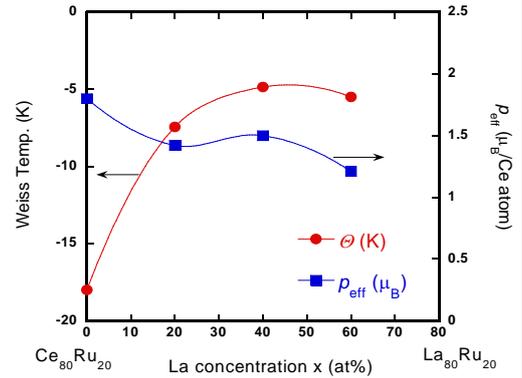


Fig. 3 Weiss temperature and effective paramagnetic moment vs. La concentration for α - $\text{Ce}_{80-x}\text{La}_x\text{Ru}_{20}$ alloys

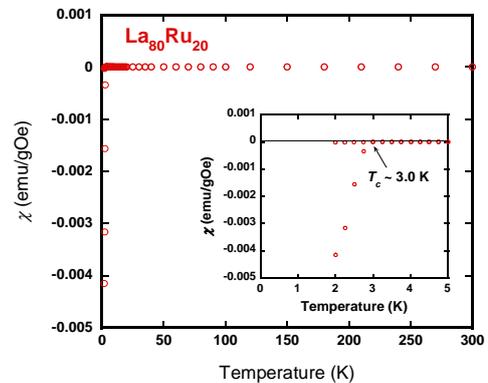


Fig. 4 Temperature dependence of susceptibility χ for α - $\text{La}_{80}\text{Ru}_{20}$ alloy

Zr 基金属ガラスの機械的特性と過冷却液体粘度の合金組成依存性

研究代表者名

兵庫県立大学大学院工学研究科：山崎 徹

研究分担者名

兵庫県立大学大学院生：山田 昌弘, 治井 拓弥, 森 毅, 荻野 洋行

東北大学金属材料研究所：横山嘉彦, 杉山 和正

1. はじめに

Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスは優れた機械的性質を示すが引張変形時等では局所的なせん断帯を生じて脆性的に破壊する。この破壊挙動はせん断帯内部に発生する過冷却液体の粘性挙動に依存していると推定される。一方、Zr-Cu-Ni-Al 系合金に貴金属元素 (Ag, Pd, Au, Pt) を微量に添加すると、過冷却液体領域において準結晶相の析出が容易になり、その過程で過冷却液体の粘性が大きく増加することが予想される。本研究では Zr-Cu-Ni-Al 系合金に貴金属元素 (Ag, Pd, Au, Pt) を微量に添加し、過冷却液体の粘性と準結晶析出挙動との関係についてしらべた。また過冷却液体粘度と機械的性質との関係について検討することを目的とした。

2. 研究経過

著者らのこれまでの研究によると、Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの合金組成を共晶組成の $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ から Zr-rich 側にシフトさせると、過冷却液体領域が大きく拡大することを明らかにしている。すなわち、 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ の共晶組成から $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ へと合金組成が変化するに伴い、主な析出相は準安定相 Zr_2Ni (fcc) から安定相 Zr_2Cu (bct) へと変化し、 T_g は Zr 含有量の増加に伴って徐々に低下したが、安定相 Zr_2Cu が析出する $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ 合金では T_x は大きく上昇した。このため、 ΔT_x の大きな値を有する $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ を基準組成として、 $Zr_{65}Cu_{17}Ni_5Al_{10}M_3$ ($M=Ag, Pd, Au, Pt$) となるように材料を秤量し、Ar 雰囲気下でのアーク溶解により母合金を作製した。この母合金から Ar 雰囲気下での傾角鋳造法により直径 8mm の円柱状金属ガラスを作製した。XRD (X-ray diffraction) 測定により構造分析を行い、DSC (differential scanning calorimeter) 測定(昇温速度 40 K/min.)により熱的安定性を調べた。過冷却液体粘度の温度依存性を高速加熱中の圧子貫入法により測定した。試験は He 雰囲気下で行い、加熱速度は酸化の影響を考慮して 400 K/min. に設定し赤外線加熱炉を使用した。試料形状は直径 8 mm、厚さ約 2 mm の円盤状とした。 $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ 合金に貴金属元素 (Ag, Pd, Au, Pt) を添加し、過冷却液体粘度への効果についてしらべた。

3. 研究成果

図 1 に本実験で使用した $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ および $Zr_{65}Cu_{17}Ni_5Al_{10}M_3$ ($M=Ag, Pd, Au, Pt$) 金属ガラス合金試料の DSC 測定結果を示す。 $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ の過冷却液体領域は $\Delta T_x=115^\circ C$ であったが、貴金属を添加すると発熱ピークの分離を伴った過冷却液体領域の大幅な減少が確認された。

図 2 に貴金属添加金属ガラスを第一分離発熱ピーク温度まで DSC により加熱した試料の XRD 測定結果を示す。参考に $600^\circ C$ まで加熱した $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ の XRD パターンも示す。

準結晶 (*I*-phase) の析出が観察された。この相は $600^\circ C$ まで加熱すると消滅し、 $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ の平衡相 (Zr_2Cu , Zr_6Al_2Ni) に対応した相に変化した。

図 3 に粘性測定結果を示す。 $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ の過冷却液体の粘度は温度の上昇とともに大きく減少し、 T_g+40 K 付近での $\eta=2 \times 10^8$ Pa-s から極小値の $\eta=5 \times 10^5$ Pa-s まで低下した後、結晶化の開始とともに上昇した。

一方 Ag, Pd, Au, Pt を添加すると、 T_g+70 K 付近から準結晶相の析出がみられ、温度上昇による粘度の低下の度合は大きく抑制され、極小値は $\eta=1 \times 10^7$ Pa-s 付近となった。このような準結晶相の析出による粘度の上昇は金属ガラスの塑性変形挙動にも大きく影響を与えると考えられる。

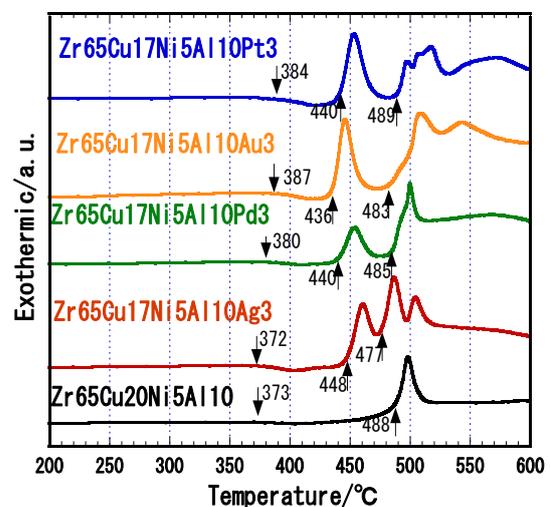


図.1 $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ および $Zr_{65}Cu_{17}Ni_5Al_{10}M_3$ ($M=Ag, Pd, Au, Pt$) 金属ガラス合金の DSC 曲線

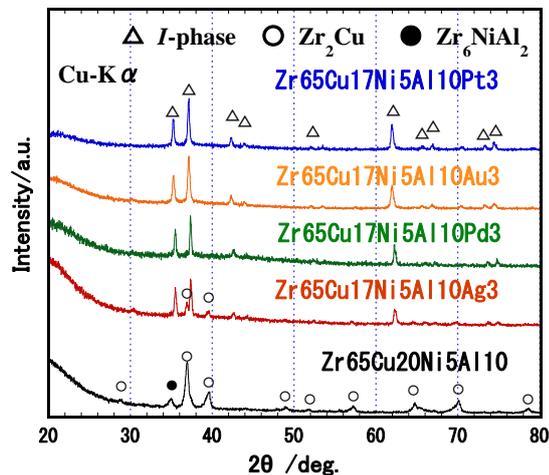


図2 Zr₆₅Cu₂₀Ni₅Al₁₀ および Zr₆₅Cu₁₇Ni₅Al₁₀M₃ (M=Ag, Pd, Au, Pt) 金属ガラス合金の第一発熱ピーク直後まで加熱したときのX線回折パターン。

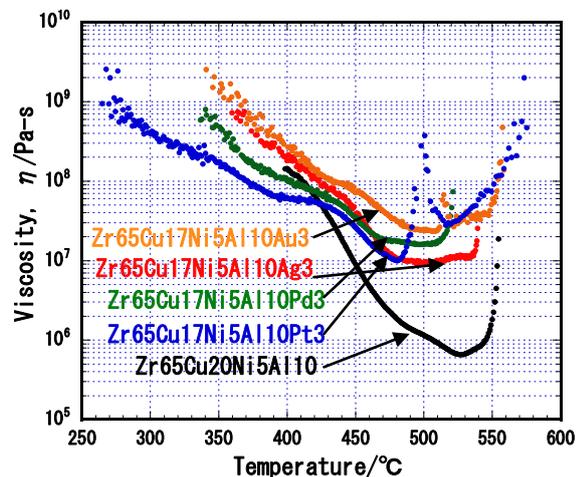


図3 Zr₆₅Cu₂₀Ni₅Al₁₀ および Zr₆₅Cu₁₇Ni₅Al₁₀M₃ (M=Ag, Pd, Au, Pt)金属ガラス合金の過冷却液体領域における粘度測定結果

4. まとめ

広い過冷却液体領域を有する Zr₆₅Cu₂₀Ni₅Al₁₀ 金属ガラス合金を基準として、これに貴金属元素を添加して、Zr₆₅Cu₁₇Ni₅Al₁₀M₃ (M=Ag, Pd, Au, Pt)の各種金属ガラス合金を作製した。これら貴金属元素の添加により、過冷却液体温度領域において準結晶相の析出が観察されるようになり、これが原因して、過冷却液体粘性の大幅な上昇が観察された。今後は、このような過冷却液体粘度の上昇が金属ガラスの機械的特性に及ぼす影響を検討することが必要と言える。

関連文献

- 1) 山田昌弘、谷本陽佑、山崎徹、菊池丈幸、横山嘉彦、井上明久、「Zr-Cu-Al 系金属ガラス合金の過冷却液体領域における年度の組成依存性」材料, **59**, 124-129 (2010).
- 2) 城田明典、徳永仁夫、*藤田和孝、横山嘉彦、山崎徹、井上明久、「Zr70Ni16Cu6Al8 バルク金属ガラスの変形に及ぼすひずみ速度の影響」材料, **59**, 118-123 (2010).
- 3) 徳永仁夫、新田勇平、城田明典、*藤田和孝、横山嘉彦、山崎徹、井上明久、「Zr70Ni16Cu6Al8 バルク金属ガラスの低温化における引張組成変形挙動」材料, **59**, (2010) 掲載決定。
- 4) 山崎徹「第4章、第2節 金属ガラス転移と過冷却液体状態、金属ガラスの粘性」 「新機能材料・金属ガラスの基礎と産業への応用」監修 井上明久、株式会社テクノシステム, pp97-103, (2009).
- 5) Y. Yokoyama, T. Yamasaki, P. K. Liaw and A. Inoue, “Study of the structural relaxation-induced embrittlement of hypoeutectic Zr-Cu-Al ternary bulk glassy alloys, Acta Materialis 56, 6097-6108 (2008).
- 6) Y. Yokoyama, T. Yamasaki and A. Inoue, “Significant Tensile Plasticity of Cold Rolled Zr50Cu30Ni10Al10 Bulk Glassy Alloys”, Rev. Adv. Mater. Sci. 18, 131-136 (2008).
- 7) T. Yamasaki, S. Maeda, T. Kikuchi, T. Fukami, Y. Yokoyama, T. Yamamoto, H. M. Kimura and A. Inoue, “Viscous Flow Behaviours of Supercooled Liquids of Pre-annealed Zr55Cu30Al10Ni5 Bulk Metallic Glasses”, Materials Science Forum, 561-565, 1271-1274 (2007).
- 8) T. Yamasaki, S. Maeda, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura and A. Inoue, “Viscosity measurements of Zr55Cu30Al10Ni5 Supercooled Liquid Alloys by using a Penetration Viscometer under High Speed Heating Conditions, J. Intermetallics, 14, 1102-1106 (2006).