

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：10103

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05239

研究課題名(和文)アモルファスCe-Mn合金における巨大熱膨張現象の解明

研究課題名(英文)Clarification of giant thermal expansion phenomenon in amorphous Ce-Mn alloys

研究代表者

雨海 有佑 (Amakai, Yusuke)

室蘭工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50400065

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、アモルファスCe-Mn合金で観測される巨大熱膨張現象の発現機構を磁性や電子物性の観点から明らかにすることを目的とした。巨大熱膨張の出現にはMnスピンまたはCeの4f電子が関与した強相関電子状態が重要であると考えたが、CeをYで置換すると室温付近で熱膨張係数の減少が観測されたこと、磁場中熱膨張および比熱測定において磁場の効果がほとんど現れないことがわかった。従って、Ceの存在は巨大な熱膨張係数に重要であること、Mnスピンは熱膨張係数の増大に大きな影響を与えないということが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

巨大熱膨張現象は、ヒートスイッチのようなセンサー材料として可能性を有するが、熱膨張が大きく違う物質の接合の際の緩衝材(例えばヒートシンク)や巨大熱膨張の出現に伴う巨大な比熱を利用した蓄熱材料などへの応用も期待されることに創造性がある。Ce-Mn合金の場合、組成変化や置換により熱膨張係数を変化させたり、熱膨張係数の温度依存を変化させたりすることが可能であるため、使用温度範囲や磁場中などの外部環境に応じた設計が可能になる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to clarify the mechanism of the giant thermal expansion observed in amorphous Ce-Mn alloys from the viewpoints of magnetic and electronic properties. We considered that strongly correlated electronic states involving Mn spins or Ce 4f electrons are important for the appearance of giant thermal expansion. However, when Ce is replaced by Y, a decrease in the thermal expansion coefficient is observed near room temperature, and the effect of magnetic field is hardly observed in the thermal expansion in magnetic field and specific heat measurements. Therefore, it is clear that the presence of Ce is important for the giant thermal expansion coefficient and that Mn spins have no significant effect on the increase in the thermal expansion coefficient.

研究分野：固体物理学

キーワード：巨大熱膨張 アモルファス合金 セリウム合金 直流高速スパッタ法 熱膨張測定

1. 研究開始当初の背景

近年、磁性金属元素の Mn を含む化合物や合金で磁気体積効果に伴うゼロ熱膨張や負熱膨張などの異常熱膨張現象についての報告がなされている。特に、磁性金属のマンガン(Mn)を含む化合物や合金において、Mnの磁性が関与した負熱膨張やゼロ熱膨張に関する注目すべき発表があり、精力的な研究が行われている(例えば、Takenaka and Takagi, APL, 2005, Kobayashi and Mochizuki, Phys. Rev. Materials, 2019)。我々はこれまでに、室温で2元結晶金属間化合物を持たないことが報告されている軽希土類のセリウム(Ce)と Mn で構成されたアモルファス合金 Ce-Mn の作製に初めて成功している。アモルファス Ce-Mn 合金の室温での熱膨張係数は、Mn 濃度の増加と共に増大し、その増加率は極めて巨大であり、Mn67at%で $50 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ に達する。これは金属合金系においてかなり巨大な値であり、少なくともアモルファス合金で最大級である。一方低温側では、Mn 濃度の減少つまり、Ce 濃度が増加すると熱膨張係数が急激に増大することが明らかになった。一般に物質の熱膨張は、格子振動の非調和性に起因して発現する。しかしアモルファス合金は、原子のランダムな配置によって格子振動がマクロには調和的になるため、結晶系と比較すると熱膨張係数が小さくなる。従ってアモルファス Ce-Mn は、格子振動による熱膨張だけでは説明がつかなく、Ce または Mn の磁性が関与した磁気体積効果が極めて顕著に現れるアモルファス物質であることが期待される。このようなアモルファス合金はこれまでに見出されておらず、巨大熱膨張現象の発現機構について基礎物性から解明することが必要である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、アモルファス Ce-Mn 合金における巨大熱膨張現象の発現機構を磁性や電子物性の観点から明らかにすることである。通常、熱膨張係数が小さいアモルファス合金系における巨大熱膨張現象はこれまでに皆無であり、発現機構について基礎物性から解明することが必要である。本研究では、アモルファス Ce-Mn 合金における巨大熱膨張の発現機構を磁性や電子物性の観点から明らかにすることを目的とする。

Mn などの 3d 遷移金属(TM)を含むアモルファス合金は、乱れた原子配置にもかかわらず遍歴電子の性質を有したバンド構造を形成することが知られている。従って、3d 遷移金属アモルファス合金には、結晶金属間化合物や合金に見られるようなバンド構造に起因した磁性が出現するが、乱れた原子配置による結晶との局所環境の違いから磁気状態に結晶とは異なる特徴が現れる可能性があり、磁性が関与した熱膨張への寄与も期待される。

一方、希土類系アモルファス合金の研究は、磁性材料の観点から重希土類系について多くなされてきたため、軽希土類の Ce を含むアモルファス合金に関する物性研究は少ない。我々のこれまでの研究からアモルファス Ce-Mn 合金の Ce 高濃度側の極低温(10 K 以下)では、重い電子状態を形成することがわかっている(Amakai *et al.*, PRB, 2009)。この重い電子状態の形成のために 100 K 以下の低温で近藤効果に伴う磁気比熱の増大を反映した熱膨張係数の増大も観測されている(Amakai *et al.*, JPSJ, 2011)ため、Mn の磁性と共に Ce の電子状態も明らかにする必要がある。

3. 研究の方法

(1) スパッタ装置の改良および置換合金試料の作製

スパッタ装置内を高真空($\sim 10^{-7}$ Torr)にし、物性測定に十分な分量の試料を蒸着させるのに非常に長い時間(400 時間以上)が費やされている。そこで本研究では、試料作製速度の向上を図るため、コールドトラップをスパッタ装置の排気システムに装着し、スパッタチャンバー内がより短時間で高真空になる改良を行う。改良したスパッタ装置を用い、Ce を同じ希土類(RE)で非磁性の Y やランタン(La)で置換したアモルファス RE-TM 合金を作製する。4f 電子を持たない Y および La 置換は、Ce-Mn における Mn の磁性を浮き彫りにすると共に、熱膨張に対する Ce の磁性の寄与を理解することが可能になる。また一般に Mn の磁性は、Mn-Mn 原子間距離が重要であることが指摘されている。この観点から Y と La は、Ce と比較して原子半径が小さいまたは大きい元素であるため、合金中の Mn-Mn 原子間距離に変化をもたらす、磁性の変化が期待される。一方 Mn に対する Al 置換は、Ce の磁性を浮き彫りにすると共に、熱膨張に対する Mn の寄与を理解することが可能になる。

(2) 基礎物性の把握および熱膨張測定

アモルファス RE-TM 合金の熱膨張測定を幅広い温度範囲で行い、熱力学的に関連する比熱との比較検討を行い、磁性や電子物性の観点から巨大な熱膨張係数とその温度依存性を明らかにする。

(3) 磁場中熱膨張測定

これまでの成果から、アモルファス Ce-Mn 合金における低温の巨大な熱膨張には、Ce の 4f 電子が関与していることが分かっている。4f 電子は、磁場や圧力などの外場に敏感に応答し、電子状態を変化させることが知られている。また、Mn の磁性も磁場によって変化することが期待される。磁場効果は、電子状態の議論に有益な情報となることが期待される。そこで、磁場中熱膨張測定システムを構築し、熱膨張への磁場の影響を明らかにする。

4. 研究成果

(1) スパッタ装置の改良

本研究でアモルファス合金の作製に使用している直流高速スパッタ装置に対し、クライオスーパートラップを組み込み、初期真空度は向上、排気時間をこれまでの半分に抑えることが可能になった。試料作製時間は、これまでの半分から3分の1程度まで減少し、かなり効率よく試料作製が可能になった。実験試料は、(Ce,Y)-Mn系と(Ce,La)-Mn系の作製を行った。Y系に関してはおおむね問題なく作製できたが、La系に関しては一部(おそらくLaが結晶化した試料)が得られた。

(2) 基礎物性および熱膨張

Ce-Mn系の幅広い温度域での比熱と熱膨張測定、置換合金の $Ce_xY_{20-x}Mn_{80}$ の磁化率と熱膨張測定を行った。Ce-Mnの比熱は、低温で磁気比熱の山が観測され、その大きさはCe濃度の増加と共に大きくなりピークの温度はCe濃度の増加と共に減少した。これらの振る舞いは、いわゆる近藤効果に起因すると考えられるが、Ceが低濃度でも出現することは今回初めて明らかになった。熱膨張係数の温度依存にもこの磁気比熱に対応した山または巨大な値が見られた。 $Ce_xY_{20-x}Mn_{80}$ では、室温での熱膨張係数がCe濃度に依存して増大した。Mn濃度は固定されていることから先行研究で指摘されているMnスピンの揺らぎに伴う増大に加えてCeが熱膨張係数の増大に関与していることが明らかになった。一方、磁化率は低温でスピングラス的な振る舞いが観測され、その転移温度はCe濃度の増加と共に減少した。これは、Ce量によってMn-Mn間の原子間距離の変化に起因すると考えられる。

(3) 磁場効果

熱膨張と熱力学的に関連する比熱に焦点を当て、アモルファス(Ce,Y)-Mnの比熱およびアモルファスCe-Mnの磁場中比熱測定を行った。その結果、無磁場と比較して温度依存性に大きな変化は見られなかったが、その値はわずかに大きくなった。また、低温で観測された C/T の増大が磁場により抑制されることがわかった。

磁場中熱膨張測定を行うため、物理特性測定システム(PPMS)で使用可能なストレインゲージ法による熱膨張測定システムを構築した。その結果、Mn高濃度側Ce-Mnの高温側の巨大な熱膨張係数は、温度依存とその値共に磁場に対する影響が見られなかった。当初、Mnのスピンの揺らぎの温度依存に加え、Ceの磁性が関与していると考えたが特に変化が見られなかったことは、印加した磁場(5 T)が、熱膨張に影響を与えるほどの大きさではなかったことも一つの理由として考えられる。今後、幅広い組成比または元素置換試料において磁場中比熱または熱膨張測定を行うことで明らかにする。

(4) 議論

アモルファス(Ce,Y)-MnにおいてY置換により熱膨張係数の減少が観測されたこと、磁場中熱膨張および比熱測定において磁場の効果がほとんど現れないことがわかった。これらを受けて、1. Ceの存在は巨大な熱膨張係数の出現に重要であること、2. 当初の想定の一つであるMnのスピンの揺らぎの温度依存は熱膨張係数の増大に大きな影響がない、これら2点を思案した。そこで巨大な熱膨張をCeが関与した熱による体積変化と捉え、金属Ceで観測される圧力印加によって観測される α -転移に注目した。Ceの α 相と β 相は密度が大きく異なるため、体積の変化が起きる。また、Ce基の金属ガラスにおいて、液体窒素温度から室温の温度変化でCeの α -転移が原因の熱膨張が観測されることが指摘されている。本研究のアモルファスCe-MnにおいてもCeの α -転移が存在し、それが巨大な熱膨張現象を引き起こしていることを考えた。まず、X線回折測定で(Ce,Y)-Mnにおいて、Y置換によって局所構造の変化に伴うハローパターンの変化がY置換量に対して系統的に見られた。具体的には、Ce-Mnで見られた30deg.付近の幅広い山がY置換によって小さくなることがわかった。今後、このCeの α -転移に焦点を絞り、X線回折の温度依存・等温圧縮率・圧力下熱膨張測定によりCe-Mn合金の巨大熱膨張現象を明らかにする。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 堤 大樹、雨海 有佑、桃野 直樹、高野 英明
2. 発表標題 巨大な熱膨張係数を示すアモルファスCe-Mn合金に対するY置換効果
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 一兜博人, 雨海有佑, 村山茂幸, 高野英明, 桑井智彦
2. 発表標題 アモルファス合金CexRu100-xの低温比熱と非フェルミ液体的挙動
3. 学会等名 日本物理学会2021秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 WURIGA, Yusuke Amakai, Hideaki Takano and Tomohiko Kuwai
2. 発表標題 La substitution effect to strongly correlated electron systems amorphous alloy Ce-Al
3. 学会等名 Muroran-IT Rare Earth Workshop 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡邊ほのか, 一兜博人, 雨海有佑, 村山茂幸, 桑井智彦
2. 発表標題 強相関アモルファスCe合金の磁場中電気抵抗
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堤大樹, 新庄史英, 雨海有佑, 村山茂幸, 桃野直樹, 高野英明
2. 発表標題 アモルファスCe-Mn合金の比熱と熱膨張の磁場効果
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 D. Tsutsumi, F. Shinjo, Y. Amakai, S. Murayama, N. Momono and H. Takano
2. 発表標題 Specific Heat and Thermal Expansion for Amorphous Ce-Mn Alloy in Low Ce-Concentration
3. 学会等名 Muroran-IT Rare Earth Workshop 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 F. Shinjo, D. Tsutsumi, Y. Amakai, S. Murayama, N. Momono, H. Takano and T. Kuwai
2. 発表標題 La and Y substitution effect to resistivity for heavy fermion amorphous Ce-Mn alloys
3. 学会等名 Muroran-IT Rare Earth Workshop 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 堤大樹, 新庄史英, 雨海有佑, 村山茂幸, 桃野直樹, 高野英明
2. 発表標題 Ce低濃度アモルファスCe-Mn合金における比熱と熱膨張
3. 学会等名 日本物理学会2020秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 新庄史英, 堤大樹, 雨海有佑, 村山茂幸, 桃野直樹, 高野英明, 桑井智彦
2. 発表標題 重い電子系アモルファスCe-Mn合金の電気抵抗におけるY, La置換効果
3. 学会等名 日本物理学会2020秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 雨海有佑, 堤大樹, 濁沼大成, 新庄史英, 村山茂幸, 桃野直樹, 高野英明, 桑井智彦
2. 発表標題 アモルファスCe-Mn合金の熱膨張と比熱
3. 学会等名 第36回希土類討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 雨海有佑, 新庄史英, 堤大樹, 村山茂幸, 桃野直樹, 高野英明, 桑井智彦
2. 発表標題 重い電子系アモルファスCe-Mn合金の輸送特性
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yusuke Amakai, Fumihide Shinjo, Shigeyuki Murayama, Naoki Momono, Hideaki Takano and Tomohiko Kuwai
2. 発表標題 Transport properties of heavy-fermion amorphous (Ce,Y)-Mn alloys
3. 学会等名 International conference on strongly correlated electron systems 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuho Seki, Yusuke Amakai, Shigeyuki Murayama and Hideaki Takano
2. 発表標題 Magnetic properties and local structure for sputtered amorphous Ce50Al50 alloy
3. 学会等名 International conference on strongly correlated electron systems 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 雨海有佑
2. 発表標題 Ce-Mn系合金および金属間化合物の作製と基礎物性
3. 学会等名 ムロランマテリア研究会-レアアース材料・機能のフロンティア-
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------