

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 8 月 23 日現在

機関番号：71301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23651101

研究課題名（和文）センチメートルサイズ常温弾道伝導体の開発

研究課題名（英文）Study for room-temperature centimeter-sized ballistic transport alloys

研究代表者：福原 幹夫 (FUKUHARA MIKIO)

公益財団法人 電磁材料研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：30400401

研究成果の概要（和文）：Ni 中心の 20 面体  $Ni_5Zr_5Nb_3$  クラスタから構成されたセンチメートルサイズの Ni-Nb-Zr-H 系アモルファス合金リボンは約 223 K までの低温領域でアモルファス度の上昇に伴って銀より 4 桁良好な弾道伝導性を示した。～8 GPa までの超高压の負荷によってもその効果は見られなかったが、アモルファス合金特有の負の温度電気抵抗係数 (TCR) が 22-25 K で金属結晶特有の正に変換する奇妙な現象を観察した。本アモルファス合金の弾道伝導機構はクラスタ間の一電子のトンネリングによって説明がつく。

研究成果の概要（英文）：Ni-Nb-Zr-H glassy alloys with Ni-centered icosahedral  $Ni_5Zr_5Nb_3$  clusters showed centimeter-sized ballistic transport behaviors of 4-fold larger than that of Ag, in low temperature regions up to 223 K, according to increase in degree of amorphousness. Although application of pressure of ~8 GPa did not enhance conductivity of the glassy alloys, but changed its sign from negative to positive at 22-25 K. The transport mechanism could be excluded by tunneling of one electron among clusters.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	310000	93000	403000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ材料・ナノ機能材料

キーワード：バリスティック伝導、アモルファス合金、金属クラスタ、トンネリング、センチメートルサイズ

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 現在、常温で最も電気伝導性が良好な物質は結晶金属の銀である。常温で超電導並みの良電気伝導性が得られれば、弱電用回路におけるジュール熱回避、強電用電磁誘導モータにおける小型化、省エネ化等エレクトロニクス分野における貢献は計り知れない。極低温でナノメートルサイズの物質でバリスティック（弾道）伝導の現象は知られているけれども、センチメートルサイズの物質で常温では発現していない。

(2) 本研究の対象材料はアモルファス合金

であるが、一般に電気抵抗は同じ組成の結晶合金に比べて一桁大きいことが知られている。このアモルファス合金に水素を含有すると更に電気抵抗は増大する。

## 2. 研究の目的

(1) 応募者が最近世界で初めて発見した Ni-Nb-Zr-H 系アモルファス合金の常温で銀より 20 倍良好な伝導性を持つ『センチメートルサイズ常温バリスティック（弾道）伝導現象 (Fukuhara *et al.*, J. Appl. Phys. **107**, 033703 (2010))』を体系化し更に伝導性を向上させることで、銀／銅代替の常温良導電性

材料を開拓する。

(2) 特に冷却速度の上昇によるアモルファス度とバリスティック伝導との関連性及びバリスティック伝導の経時変化に及ぼす因子を調べる。更に超高圧力の負荷におけるクラスター構造の収縮によるバリスティック伝導効果の検証を行う。最後にこのアモルファス合金のバリスティック伝導のメカニズム解明を強力放射光線を用いた構造解析の結果から追及する。

### 3. 研究の方法

(1) Ni-Nb-Zr 系アモルファス合金リボン (幅 1 mm、厚さ 10–30  $\mu\text{m}$ ) を単ロール法にて 1 気圧の He 中、ロール回転速度 1,000, 3,000, 10,000 rpm ( $\sim 105$  m/s) の周速度で超急冷した。次に 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  と 1.4 g/L チオ尿素溶液中に浸漬し 30 A/ $\text{m}^2$  の電流密度で水素を常温で電気分解法により強制固溶させた。水素固溶前後の試料は密度測定、X線解析 (XRD)、示差熱分析 (DSC)、SH 超音波回折 (SHUD) に供した。アモルファス度は SH 波回折コロニー強度比から求めた。水素の定量は Ar 下の搬送融解・熱伝導度法によった。6–373 K までの温度領域における電気伝導率をクライオスタットを用いて 4 端子法で測定した。

(2) 高輝度光科学研究センター (Spring-8) における強力放射光 XAFS 解析によりクラスター構造を追跡した。合金クラスターの原子模型と断熱ポテンシャルエネルギーは第一原理密度関数計算により求めた。

(3) アモルファス合 ( $\text{Ni}_{0.36}\text{Nb}_{0.24}\text{Zr}_{0.40}$ ) $_{100-x}\text{H}_x$  ( $x = 9.8, 11.5$  and 14) の  $\sim 8$  GPa までの超高静水圧下、0.5–300 K までの温度領域における電気伝導性を東大物性研の標準直流 4 端子法装置で調べ、その輸送現象についてアモルファス合金を構成するクラスター構造との関係で追及した。

### 4. 研究成果

(1) 合金リボン作成時の周速度を 1,000 rpm (10.5 m/s) から 10,000 rpm (105 m/s) に上昇させた結果、水素の含有がない場合、合金密度は周速の上昇とともに若干増大し、原子空隙率の減少を暗示している (図 1)。水素含有がある場合、周速度の増大に伴って固溶水素により密度は反対に減少する。特に水素の浸透はアモルファス度の低いリボンの自由凝固面よりアモルファス度の大きいロール接触面の方が大きく、安定なクラスター配位は水素吸蔵に好都合であることを示している。

XRD、DSC 及び SHUD を図 2a, b, c に各々図示する。XRD では周速 1,000 rpm (10.5 m/s) 以外はアモルファス相であり、

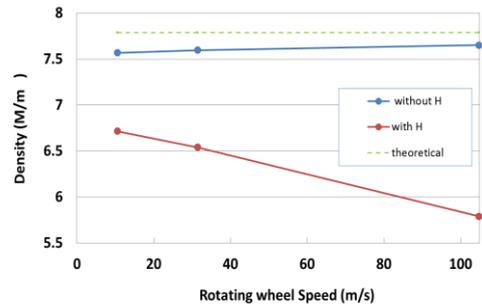


図 1 アモルファス  $\text{Ni}_{0.39}\text{Nb}_{0.26}\text{Zr}_{0.35}$  合金の水素の有無に関する密度に及ぼすロール周速度の影響

DSC では 10,000 rpm (104.7 m/s) が 3,000 rpm (31.4 m/s) より結晶化温度で 2 K だけ安定である。SHUD では横波音速  $V_s = f\lambda$  より計算したコロニーサイズ  $\lambda$  のうち 10.6 mm の割合が周速度 10,000 rpm の場合一番高くアモルファス度 91.9% が得られた。周速度 3,000 rpm と 1,000 rpm では各々 56.1%, 48.4% であった。以上から高速冷却はアモルファス度を向上させることが明白である。

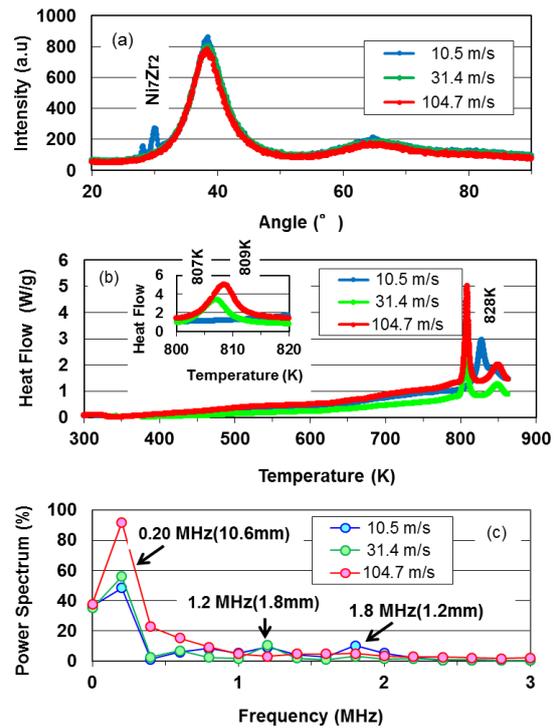


図 2  $\text{Ni}_{36}\text{Nb}_{24}\text{Zr}_{40}$  合金における (a) XRD, (b) DSC, (c) SH 回折測定結果

周速度 3,000 rpm と 10,000 rpm で作成され、50.4 ks で水素固溶された ( $\text{Ni}_{0.36}\text{Nb}_{0.24}\text{Zr}_{0.40}$ ) $_{95.7}\text{H}_{4.3}$  (アモルファス度 56.1%) と ( $\text{Ni}_{0.36}\text{Nb}_{0.24}\text{Zr}_{0.40}$ ) $_{94.6}\text{H}_{5.4}$  (アモルファス度 91.9%) の電気抵抗率の測定結果を図 3a, b に示す。前者は典型的な半導体的特性を示す

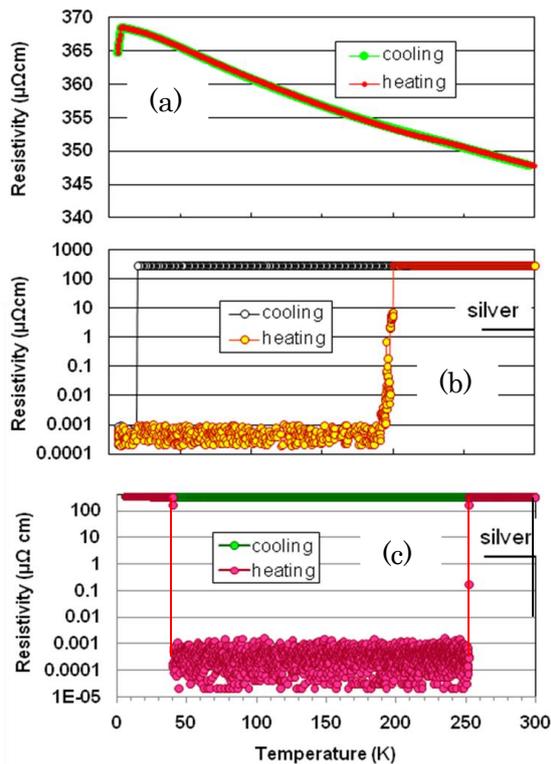


図3 アモルファス度の違いによるバリステック伝導の例

が、後者は冷却時 15K から  $0.1-1n\Omega\text{cm}$  の極小抵抗値に落下し、昇降温中は 198 K までほぼ一定値を保持するものの 204 K まで徐々に増加した後冷却時と同一曲線に沿って降下する。この抵抗率は常温の銀 ( $1.62\ \mu\Omega\text{cm}$ ) より 4 桁低く超電導のようなバリステック伝導を示している。図 3c は Zr 成分を 40 から 35at% へ換えて周速度 10,000 rpm で作製した  $(\text{Ni}_{0.39}\text{Nb}_{0.25}\text{Zr}_{0.35})_{97.6}\text{H}_{2.4}$  (アモルファス度 98.4%) の測定結果である。41K から 252 K で図 3b と同様のバリステック伝導を示した。バリステック伝導性は降温中に生じなく、極低温への冷却後の昇温中に出現することはロールの回転速度が 10,000 rpm でも冷却効果が不十分であることを示している。これはクラスター構造の不均一性に関係している。以上 M. Fukuhara and H. Yoshida, *J. Non-Cryst.*, **358**, 959 (2012) 参照。

バリステック伝導の経時変化を調べるため 6 日間での 4 回の降温・昇温測定を行った。その結果を図 4 に示す。1 回—2 回及び 3 回—4 回は連続測定であり、2 回と 3 回の間は 5 日間空けてある。図 4a における 1 回目の降温中は約 100 K で瞬時の良導性を示すものの基本的には図 3b, c と同様温度降下とともに抵抗率は微増する。昇温中約 100 K か

ら 265 K でバリステック伝導を示す。図 4b の 2 回目では降温中約 235–105 K で、昇温中約 70–145 K でバリステック伝導を示す。5 日経過後の図 4c の第 3 回目では昇温中約 175–240 K で、図 4d の 4 回目では昇温中の約 140–240 K でのみバリステック伝導を示す。これらの結果は時間経過とともにバリステック伝導の劣化が明白であることを暗示している。以上の図 3b, c, 図 4 の結果か

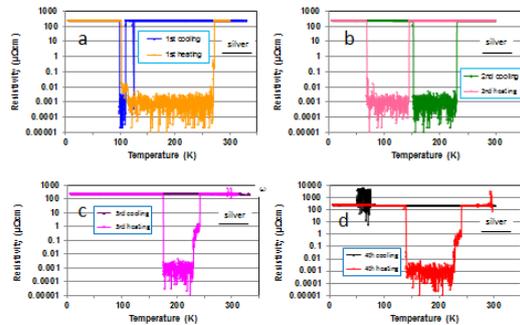


図4  $(\text{Ni}_{0.39}\text{Nb}_{0.26}\text{Zr}_{0.35})_{78.8}\text{H}_{21.2}$  合金の電気抵抗の温度依存性に及ぼす経時変化

ら判断して、常伝導/バリステック伝導転移は 2 種類のクラスター秩序、すなわちトポロジ秩序、組成的な短距離秩序に関連した形態変化に起源がある可能性が高い。いずれにしても、バリステック伝導の安定性は急冷度の増大すなわちアモルファス度を更に向上させる必要がある。具体的には単ロールの周速度を 10,000 rpm 以上にするか極低温でサブゼロ急冷が必要である。以上、M. Fukuhara and Y. Umemori, *Inst. J. Mol. Sci.*, **13**, 180 (2012) 参照。

(2) この合金の主クラスターは Ni 中心の 20 面体  $\text{Ni}_5\text{Zr}_5\text{Nb}_3$  であり、このクラスター配列においてその間の隙間がわずか 0.23 nm である。本系のアモルファス合金の電子の平均自由工程はこの隙間よりはるかに大きいので、図 5 のクラスター配列に沿って通過する巨視的電子トンネリングによりバリステック伝導が説明できる。確言すれば、人類は有

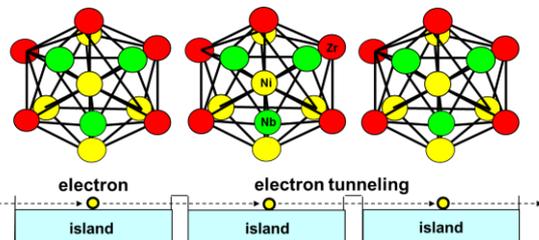


図5 バリステック伝導機構。クラスター配列に沿う一電子の巨視的量子トンネリング

史以来高強度を求めて結晶合金を用いてきたけれども、結晶化は電気伝導を犠牲にしてきたかもしれない。223 K 以下でバリステック伝導が現れることから、クラスター形態の安定化と均一化により、超電導類似の常温バリステック伝導が主流となる時代が来るかもしれない。バリステック伝導は対電子の超伝導と異なり一電子の伝導なので、マイスナー効果はなく無限の強磁場発生に貢献する可能性がある。そういう意味から、本研究は萌芽研究の定義にかなう挑戦的研究であった。以上 M. Fukuhara, *J. Alloy Comp.*, **536S**, S83 (2012) 参照。

(3) アモルファス合金  $(\text{Ni}_{0.36}\text{Nb}_{0.24}\text{Zr}_{0.40})_{86}\text{H}_{14}$  に 2, 5, 8 GPa の静水圧を印加し、22-300K の温度範囲で電気伝導性を測定した結果を図 6 に示す。圧力の増加とともに、アモルファ

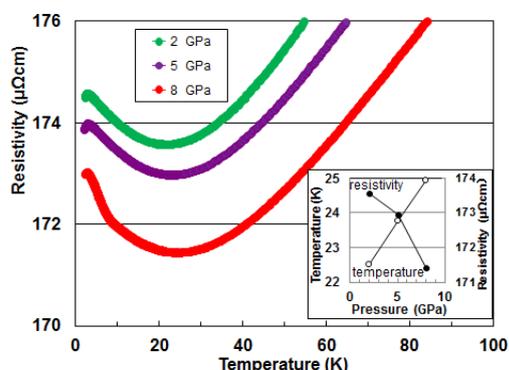


図 6 2, 5 8 GPa 下の 100 K 以下の温度域における  $(\text{Ni}_{0.36}\text{Nb}_{0.24}\text{Zr}_{0.40})_{86}\text{H}_{14}$  の電気抵抗曲線。挿入図は転移点温度に対する最小抵抗率と対応圧力との関係。

ス合金特有の負の電気抵抗係数 (TCR) が金属結晶特有の正に変換する珍奇な現象が 22-25 K の温度域で現れた (図 6)。常温で  $150 \mu \Omega \text{ cm}$  以下の電気抵抗率を持つアモルファス合金は電子-フォノン相互作用により全て正の TCR を持つが、 $200 \mu \Omega \text{ cm}$  以上の抵抗を持つ本系以外のアモルファス合金に正の TCR は観察されていない。これは Mooji 関係と矛盾し、珍奇な発見である。世界で初めて発見された **圧力誘起電子伝導転移** である。しかし 22-25 K 以下の温度では圧力の影響を受けなく金属/金属型アモルファス合金特有の Debye-Waller 因子寄与の負の TCR を示す。その転移点温度に対する最小抵抗率と対応圧力との関係は図 6 の図中に挿入してある。最小抵抗率と対応圧力は圧力の増加とともに各々直線的に減少と増加する。22-25 K 以下の温度では圧力の影響を受けないクラスター構造の生き残りが存在していることを示している。一方、22-25 K 以上の温度での正の TCR 発現は、圧力下におけるクラスターの変形に伴う電子-フォノン相互作用による。

これは水素化合金の高圧による共有性の増加に伴う剛性の増加と関係しているだろう。

クラスター構造の安定性にとって、22 K 以下の極低温温度は 8 GPa の超高压に勝る効果があるので、約 6 K までの超急冷が図 3 b, c から明らかなように、バリステック伝導の発現、すなわちクラスター形態の均一化に大きな役割を演じていることが窺われる。以上 M. Fukuhara *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 253114 (2012) 参照。

(4) 総括 センチメートルサイズアモルファス合金  $(\text{Ni}_{0.39}\text{Nb}_{0.25}\text{Zr}_{0.35})_{97.6}\text{H}_{2.4}$  の約 223 K 以下の温度領域においてバリステック (弾道) 伝導が観察されたが、常温バリステック伝導には至らなかった。しかし  $\text{Ni}_5\text{Zr}_3\text{Nb}_3$  クラスターの均一化がなされれば可能であることも示唆された。従って、単ロールの周速度を 10,000 rpm 以上にするか液体 He 温度近傍の極低温にサブゼロクーリングすれば本研究の当初の目的が達成されたであろう。今後の研究に待つしかないが、2 年間の「挑戦的萌芽研究」の目的は達せられたと思う。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

1. M. Fukuhara and H. Yoshida, *J. Non-Cryst.*, **358**, 959 (2012).
2. M. Fukuhara and Y. Umemori, *Inst. J. Mol. Sci.*, **13**, 180 (2012).
3. M. Fukuhara *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 253114 (2012)
4. M. Fukuhara, *J. Alloy Comp.*, **536S**, S83 (2012).

[学会発表] (計 1 件)

1. M. Fukuhara and A. Inoue, 18<sup>th</sup> Int. Symp. On Metastable, amorphous and Nanostructured Mater., June, 28, 2011, Gihon, Spain.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

なし

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

福原幹夫

研究者番号 : 30400401