

# Ni-Nb-Zr-H ナノクラスタガラス合金の超伝導とクーロン振動

## Superconductivity and Coulomb oscillation in Ni-Nb-Zr-H glassy alloys with nanoclusters

東北大・金研 福原幹夫、吉田 肇、小山 佳一、井上 明久  
静岡大・工. 藤間 信久

M. Fukuhara<sup>1</sup>, H. Yoshida<sup>1</sup>, K. Koyama<sup>1</sup>, A. Inoue<sup>1</sup>, F. Fujima<sup>2</sup>  
<sup>1</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University  
<sup>2</sup> Faculty of Engineering, Shizuoka University

### 1. はじめに

ガラス合金はナノスケールの結晶合金の持つ長周期並進対称を持たない特異な金属合金である[1]。そのため多くの興味が、色々の特性を示すそのような構造に向けられた。事実、 $(\text{Ni}_{0.3}\text{Nb}_{0.24}\text{Zr}_{0.40})_{100-x}\text{H}_x$  ( $0 < x < 20$ )合金でも水素が増加するとエレクトロニックの特性は基本的には半導体的特性を持ち、更に良伝導体や超伝導特性、クーロン振動を示す[2]。ここではナノクラスタから成るガラス合金の水素濃度を関数としたクラスタ=モルホロジーから超伝導と電流誘起クーロン振動に焦点をあてる。

アモルファス相の超伝導は多くの物質で観測されている。例えば二元系では、 $\text{MoSi}$  ( $T_c=0.8$  K[3]) や  $\text{Zr}_{64}\text{Ni}_{36}$  ( $T_c=2.6$  K[4]) など、三元系では  $\text{Mo}_{80}\text{P}_{10}\text{B}_{10}$  ( $T_c=9$  K [5])や  $\text{Hf}_{55}\text{Nb}_{30}\text{Si}_{15}$  ( $T_c=8.7$  K [6]) など上げられる。残念ながら、これら合金の臨界温度  $T_c$  は  $\text{Cu}_{40}\text{Nb}_{30}\text{Hf}_{30}$  ( $T_c=8.4$  K [7])をのぞいて高くない。文献[8]で我々は  $(\text{Ni}_{0.36}\text{Nb}_{0.24}\text{Zr}_{0.40})_{100-y}\text{H}_y$  ( $0 \leq y \leq 6.4$ )合金の ( $T_c=9$  K [5])超伝導に及ぼす水素濃度について報告した。これら合金の onset 温度は  $9.5$  K ~  $12.6$  K であった。ただし、抵抗ゼロの温度は  $2.1$  K を示した。 $4.2$  K において、 $4.6$  T 以上の磁場をかけると II 型超伝導の様に抵抗の温度に対する落ちは観測されなくなる。更に超伝導を理解するために  $1.9$  –  $30$  K の温度範囲で磁気測定を行った。

一方、量子ドットトンネリングはこの物理分野で非常に興味を引くトピックの一つである[9-14]。我々は  $372$ - $6$ K の温度範囲で  $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{1-x}\text{Zr}_x)_{100-y}\text{H}_y$  ( $0.3 \leq x \leq 0.5$ ) ( $0 \leq y \leq 0.2$ ) [15-17] と  $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{1-s}\text{Zr}_s)_{100-z}\text{H}_z$  ( $s=0.30, 0.35, 0.40$  と  $0.45, 0.091 \leq z \leq 0.148$ ) [18] ( $0 \leq y \leq 0.2$ ) [15-17] の多機能を有するガラス合金でプロトンによる電流誘起によるクーロン交流振動を観察した。

我々は  $\text{Zr}(\text{Nb})$ -tetrahedral sites の中で、 $\text{Zr-H}(\text{D})$ - $\square$ - $\text{H}(\text{D})$ - $\text{Zr}$  原子ポンドアレーの空孔キャパシタンスの充放電を繰り返す様な各々のプロトン・トンネリングの機構を提案した。事実、Nyquist ダイアグラムはこの物質が非常に高い誘電トンネルを持つことが示されている[19]。  $(\text{Ni}_{0.36}\text{Nb}_{0.24}\text{Zr}_{0.40})_{94.6}\text{H}_{5.4}$  ガラス合金の室温における振動数は dc/ac 回路中 C と R が増加すると顕著に減少している。これは C が高抵抗と並列に並んだ定電圧放電管がコンデンサーの充放電から引き起こされるブロック振動の放電効果に似てい

る。この物質に現れる超伝導やクーロン振動の様な輸送現象は水素が決定的な役割を果たしている。これらの特性はトンネル現象や結果として原子の縮みを引き起こす。この仮説を明らかにするため強磁場下の超伝導と IV 特性の測定を行った。

### 2. 実験

アルゴンガス中のアーク溶解でインゴットを作り、アルゴンガス中の単ロール法を用いて、幅  $1$  mm、厚さ  $40 \mu\text{m}$  の急冷  $\text{Ni}_{36}\text{Nb}_{24}\text{Zr}_{40}$  合金リボン材を作製した。水素チャージには  $0.5$  モルの硫酸と  $1.4\text{g/l}$  のチオ尿酸溶液を用い、 $30\text{A/m}^2$  の電流密度で行った。試料中の水素の総量は不活性ガス搬送融解熱伝導度法で計測された。ガラス合金の構造は  $\text{CuK}\alpha$  線による X 線回折を行って同定した。固有抵抗の測定には 4 端子法で測定した。使用電流は  $\pm 1$  mA である。電流電源及び電圧計はケイスレー社の AC 電流電源 6221 とナノボルトメータ 2182A を用い、 $373$  K から  $5.5$  K の温度変化には東理社製の冷凍機を用いた。強磁場下の測定では  $270$  K から  $1.4$  K の温度範囲で行った。

### 3. 実験結果

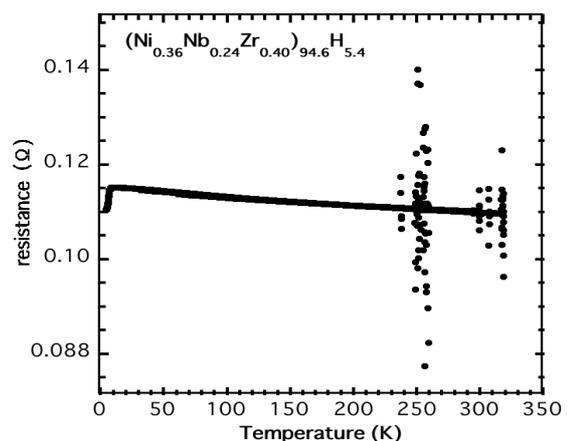


Fig.1 Temperature dependence of resistance for  $(\text{Ni}_{0.36}\text{Nb}_{0.24}\text{Zr}_{0.40})_{94.6}\text{H}_{5.4}$ . The starting point of temperature is at  $300$  K and initially temperature was decreased. The final point is at  $320$  K.

図 1 には  $(\text{Ni}_{0.36}\text{Nb}_{0.24}\text{Zr}_{0.40})_{94.6}\text{H}_{5.4}$  ガラス合金の電気抵抗の温度変化を示す。  $300$  K からスタートして温

度を下げて行くと抵抗値の値は増加する。10 K 近くで抵抗値は急激に小さな値をとる。この落ち込みは超伝導状態の出現に依るものであることを磁場下の電気抵抗測定と磁化測定による反磁性の観測に依って確認された。昇温時の測定点は降温時のそれと重なっており 250K 近くで異常な発信が観測された。この異常発信はすでにもっと激しい振動を観測されている[2]。このガラス合金の 50 Oe 磁場下における磁化の温度変化を図 2 に示す。そして、4.2 K にお

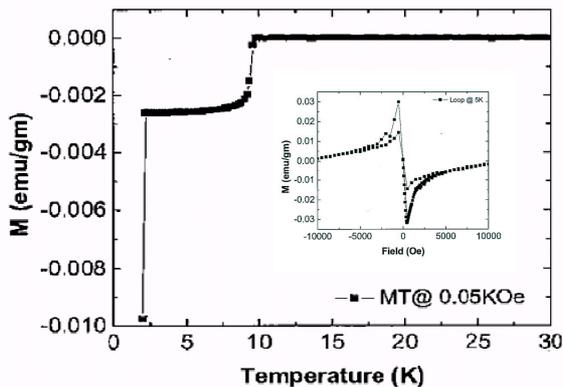


Fig. 2 Magnetization vs. temperature curve of  $(\text{Ni}_{0.36}\text{Nb}_{0.24}\text{Zr}_{0.40})_{94.6}\text{H}_{5.4}$  at 50 Oe. The inset is a magnetization loop at 4.2 K.

る磁化ループを挿入図に示した。30 K から 10 K の間では磁化は一定の正の値を持つが、10 K から急に減少し、超伝導状態の反磁化の負の値を示す。2.1 K において抵抗ゼロが観測される。On-set 温度より高温側に観測される一定の磁化はパウリ常磁性を示している。10 K では低温側で急激な磁化の下がりがあり、-0.003 emu/g と負の値を示した。更に低温に下げると一定の磁化の値から 2.1 K で約-0.01emu/g の反磁性を示し、挿入図の、4.2 K における磁化ループは第 2 種の超伝導体であることを示した。これらの結果を用いて計算した超伝導体積率は 2% と求められた。この超伝導の特性はクラスターの一番短くなった-Ni-Ni-Ni-とリンクしたジグザク・パス沿いの電子対とクラスター間のトンネリングと関連している[8]。クラスター内の原子間距離がより短くなっていることが超伝導出現に必要充分条件であるので[20,21]、Ni 原子の二つの縮みの存在が考えられる。ナノキャパシターを持ったガラス合金の電気特性を調べるため、 $(\text{Ni}_{0.36}\text{Nb}_{0.24}\text{Zr}_{0.40})_{90}\text{H}_{10}$  ガラス合金の I-V 曲線を室温で-0.6mV から 0.6mV の電圧範囲で 2 回測定した。結果と抵抗の変化は文献[12]の図 2 に示した。図 2 は典型的なクーロン階段で典型的な量子ドット有し、ゼロ電圧軸に対称である。電流プラトートの幅  $\Delta V=0.15$  mV は charging エネルギー  $e\Delta=e^2/C$  の C を  $C=1.1$  fF とおいた時の直接計測値である。電圧の昇温時も降温時も電気抵抗は双曲線を示した。これは電圧レンジが-0.08~0.08mV の範囲で絶縁体として作動することがガラス合金によるクーロンギャップである。

孤立正 20 面体  $\text{Zr}_5\text{Ni}_5\text{Nb}_3$  クラスター[22]あたりに居る水素原子の断熱ポテンシャルの計算を行った。クラスターの組成比は  $\text{Ni}_{136}\text{Nb}_{24}\text{Zr}_{40}$  合金に近く、クラスター表面の水素エネルギーが周りにいるクラスターの存在で変わらないと仮定している。別な角度から言えば、クラスターの外部において吸収水素は安定になり、テトラヘドロン内部の内部固溶体は準安定になる。この結果から次に、水素原子は先ずクラスター間の空隙に局在し、そしてジグザグトンネルを作り、水素濃度が増加すると遂には電気分解の水素による高压効果[8]でクラスターのテトラヘドラルサイトに突き進む。水素は Ni 原子間距離をより小さくすることや空孔の生成即ちサブナノキャパシターの生成に寄与している。

#### 4. まとめ

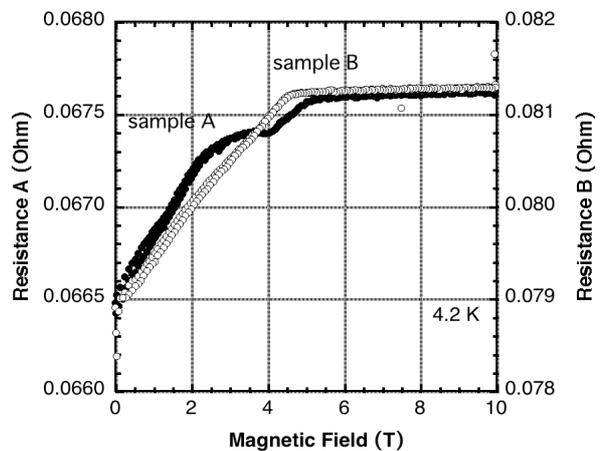


Fig. 3 The magnetoresistance effect at 4.2 K

図 3 に 4.2 K における磁気抵抗効果と同じ試料 (A/B) について測定した結果を示す。3 T あたりにこぶのような膨らみが観測される。On-set 温度以下の抵抗の温度にも同様のこぶが何回か観測された。東工大の川路らに[23]による比熱の測定から水素吸蔵により試料が不均質になり超伝導相転移を示す部分が一部の領域に限定されている可能性を指摘している。

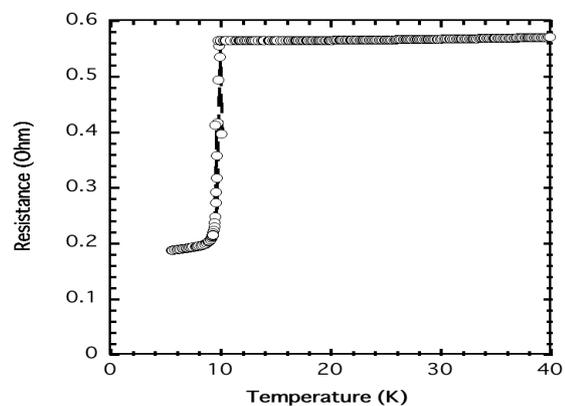


Fig. 4 Temperature dependence of resistance near 10 K

こぶの様な異常な変化の現れをこのように理解することも可能であるが on-set 温度と 2.1K における抵抗の温度変化を観察すると  $T_c$  が 2.1K と 10K 持つ 2 相の超伝導体の可能性もある。この問題点を解決するためには図 4 に示す様な特性を持った材料が重要なヒントを与えてくれる。10 K で急激な電気抵抗が減少し、3分の1の値になることと、電気抵抗の温度変化が金属的な傾向をしている。この試料を起点にしてリボン材の試料探索を行い、そのクラスター構造を調べることは重要である。

#### 参考文献

- [1] Yavari AR. Materials science: a new order for metallic glasses. *Nature* 2006;439:405-6.
- [2] Fukuhara M, Yoshida H, Koyama K, Inoue A, Miura Y. Electronic transport behaviors of Ni-Nb-Zr-H glassy alloys. *J. Appl. Phys*, in press.
- [3] Smith AW, Clinton TW, Tsuei CC, Lob CJ. Sign reversal of the Hall resistivity in amorphous  $\text{Mo}_3\text{Si}$ . *Phys Rev* 1994;B49:12927-30
- [4] Bhatnagar AK, Pan R, Naugle DG. Electron transport properties ( $\text{Zr}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$ )<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub> alloys. *Phys Rev* 1989; B39:12460-8
- [5] Johnson WL, Poon SJ, Durand J, Duwez P. Superconductivities of amorphous ( $\text{Mo}_{1-x}\text{Ru}_x$ )<sub>80</sub>P<sub>20</sub> alloys obtained by liquid quenching. *Phys Rev* 1978; B18: 206-17.
- [6] Inoue A, Takahashi Y, Suryanarayana C, Masumoto T. Superconducting properties and microstructure of crystallized Hf-Nb-Si and Hf-V-Si amorphous alloys. *J Mater Sci* 1982; 17:1753-64.
- [7] Inoue A, Suryanarayana Masumoto T, Microstructure and Superconductivity in annealed Cu-Nb-(Ti, Zr, Hf) ternary amorphous alloys obtained by liquid quenching. *J Mater Sci* 1981; 16:1391-401.
- [8] Fukuhara M, Yoshida H, Koyama K, Inoue A, Miura Y. Superconductivity of Ni-Nb-H glassy alloys with nanoclusters. *J Nanosci Nanotech*, in press.
- [9] Kasterner MA, Kwasnick PF, Licini JC. Conductance fluctuations near the localized-to-extended transition in narrow Si metal-oxide-semiconductor field effect transistors. *Phys Rev B* 1987; 36: 8015-31.
- [10] Fulton TA, Dolan GJ. Observation of single-electron charging effects in small tunnel junctions. *Phys Rev Lett* 1987; 59: 109-12.
- [11] Ono K, Shimada H, Ootuka Y. Spin polarization and magneto-Coulomb oscillation in ferromagnetic single electron devices. *J Phys Soc Jpn* 1998; 67: 2852-6.
- [12] Stopa M. Rectifying behavior in Coulomb blockades: charging rectifiers. *Phys Rev Lett* 2002; 88: 146802.
- [13] Birnbaum KM, Boca A, Miller R, Boozer AD, Northum TE, Kinble HJ. Photon blockade in an optical cavity with one trapped atom. *Nature* 2005;436:87-90.
- [14] Ben-Jacob E, Green Y. New quantum in current driven small junctions. *Phys Lett A* 1985;108: 289-92.
- [15] Fukuhara M, Kawashima A, Yamaura S, Inoue A. Coulomb oscillation of a proton in a Ni-Nb-Zr-H glassy alloy with multiple junctions. *Appl Phys Lett* 2007;90:203111.
- [16] Fukuhara M, Yamaura S, Inoue A. A proton dot tunneling in a Ni-Nb-Zr-H glassy alloy with multiple junctions. *J Phys Conf Ser* 2009;144:012086
- [17] Fukuhara M, Inoue A. Room-temperature Coulomb oscillation of a proton dot in a Ni-Nb-Zr-H glassy alloy with nanofarad capacitance. *J Appl Phys* 2009;105:063715.
- [18] Fukuhara M, Inoue A. Coulomb oscillation of a deuteron in a Ni-Nb-Zr-D glassy alloy with multiple junctions. *Europhys Lett* 2008;83:36002.
- [19] Fukuhara M, Seto M, Inoue A. Impedance analysis of Ni-Nb-Zr-H glassy alloys with femtofarad capacitance. *Appl Phys Lett* 2010;96:043103.
- [20] Jones MH. A practical introduction to electronic circuits 3<sup>rd</sup> ed. Cambridge:Cambridge University Press; 1995. p. 654
- [20] Fukuhara M, McKinstry HA. Intralattice strain analysis in superconducting crystals and superconducting electrons. *Phys Stat Soli (b)* 1990;157:357-77
- [21] Fukuhara M, Sanpei A. Low-temperature elastic moduli and dilational and shear internal frictions of superconducting ceramic  $\text{GdBa}_2\text{CuO}_{7-\delta}$ . *Phys Rev* 1994;B49: 13099-105.
- [22] Oji H, Handa K, Ide J, Honma T, Yamaura S, Inoue A, et al. Local atomic structure around Ni, Nb, and Zr atoms in Ni-Nb-Zr-H glassy alloys studied by X-ray absorption fine structure method. *J Appl Phys* 2009;105:113527.
- [23] Uchida A, Moriya Y, Kawaji H, Atake T, Fukuhara M, Kimura H, and Inoue Heat capacity and thermodynamic functions of  $\text{Ni}_{0.36}\text{Nb}_{0.24}\text{Zr}_{0.4}$  glassy alloy. *Mater Trans* 2009;50:1247-1249.