

# Ni-Nb-Zr-H 系金属ガラスの電子輸送現象

## Electronic transport behaviors of Ni-Nb-Zr-H glassy alloys

東北大・金研 福原幹夫、吉田肇、小山佳一、井上明久  
 東北大・通研 三浦良雄

M. Fukuhara<sup>1</sup>, H. Yoshida, K. Koyama, A. Inoue and Y. Miura<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University

<sup>2</sup>Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University

### 1. はじめに

金属ガラスを構成する金属クラスターの科学が黎明期を迎えている。1985年の極低温における単電子ナノトランジスタ(SET)の発見以来、世界の多くの研究グループによって「クーロンブロッケイド」の研究が行われ、一方では従来の超伝導に加えてバリスティック(弾道)伝導もナノサイズの世界に現れる量子トンネル効果の現象として注目されている。我々はこれまで Ni-Nb-Zr-H(D)系における常温量子ドット現象を発見して二極<sup>2,3</sup>、三極<sup>4</sup>の電子特性を報告し、その特性発現の理由を原子構造解析により解明してきた<sup>5</sup>。

本課題では、昨年度のプロトンのトンネリングによるクーロン振動現象に加えてミリサイズの Ni-Nb-Zr-H 系金属ガラスにおける様々な電子輸送現象を金属クラスターに及ぼす水素の局在効果の観点で追及する。

### 2. 研究成果

#### 2-1. 電子特性に及ぼす水素の効果

金属-金属結合に属し水素透過能が優れた Ni<sub>36</sub>Nb<sub>24</sub>Zr<sub>40</sub> リボン(幅 1mm、厚さ 30 μm)を単ロール法

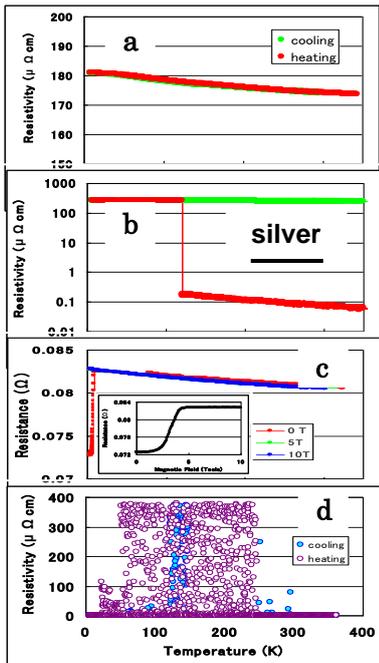


Fig.1 (Ni<sub>0.36</sub>Nb<sub>0.24</sub>Zr<sub>0.40</sub>)<sub>100-y</sub>H<sub>y</sub> 合金における4種類の輸送現象

にて作成し、電気分解法にて水素を~20at%まで固溶させた。試作した「低温電気抵抗・広範囲波長反射型分光測定装置」を用いて He 大気圧中 373~7K の範囲で、この試料の4端子法による直流±1mA下の電気抵抗を測定した。超伝導特性は強磁場下で行った。

水素が固溶し

ない合金は Fig.1a に図示するように温度降下とともに電気抵抗は増大し、半導体的特徴を示した。水素が 3.9 at%の試料は Fig.1b のように降下中に Fig.1a と同様の傾向を示したが、昇温中 124K から突然に落下し温度上昇に伴って徐々に低下した。300K での抵抗率は 0.07 μΩ cm であり、銀の抵抗率 1.62 μΩ cm の 1/20 であった。これはナノ領域で生じる量子干渉による弾道伝導(ballistic transport)と同様の現象であろう。ここではセンチメートルの長さで出現するので良伝導性と称す<sup>6</sup>。電子の平均自由行程等は不明であるが、124K からの抵抗率落下は歪の蓄積に絡むトポロジ変化と関連がありそうである。水素量が 5.7at%の時(Fig.1c)、9.5 K か

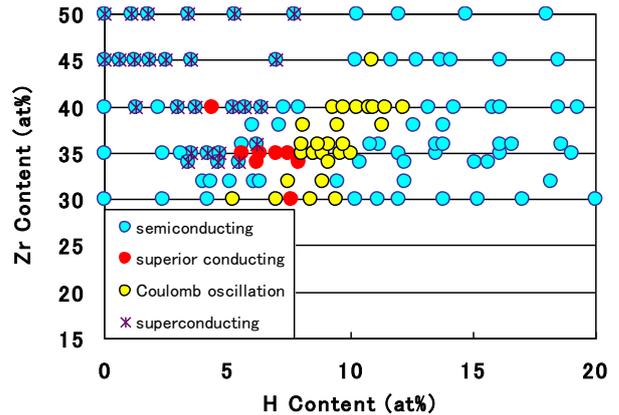


Fig.2 {(Ni<sub>0.6</sub>Nb<sub>0.4</sub>)<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>}<sub>1-y</sub>H<sub>y</sub> 合金の4種類輸送現象に対する Zr と H の効果

ら抵抗率は急激に落下し始めるが、磁場が 4.7T 以上では落下は抑制される。これは第2種の超伝導現象である<sup>6</sup>。Fig.1d はクーロン振動による直流誘起電圧増幅現象である<sup>2</sup>。Z:H=4:1 の原子組成比の周辺で生じる。これらの4つの輸送現象の出現を水素の効果として表したものが Fig. 2 である。良伝導性、超伝導性、クーロン振動の現象は特定の領域に出現する。超伝導性は低H領域で、良伝導性は高 Ni 組成で、クーロン振動は高H領域に現れる。これは 20 面体クラスター構造の原子配置の違いに依拠していると思われる。

#### 2-2. 負性抵抗

真空管におけるクーロン振動は負性抵抗を持った半

導体で代替されてきたので、 $(\text{Ni}_{0.36}\text{Nb}_{0.24}\text{Zr}_{0.40})_{90.1}\text{H}_{9.9}$  の試料を用いて、0 から 100mA までの電流領域で直流制御の  $I$ - $V$ 特性を測定した。その結果を Fig. 3 に図示する。電流は最初 2.24V まで流れなくそれ以上

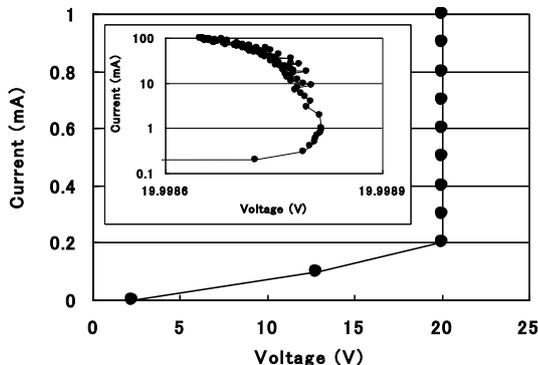


Fig.3  $\text{Ni}_{0.36}\text{Nb}_{0.24}\text{Zr}_{0.40})_{90.1}\text{H}_{9.9}$ 合金の負性抵

の電圧でオームの法則に従って流れたが、19.99 V 以上では電子雪崩のように装置の限界電流 100 mA まで激流現象を示した。厳密に言うならば、電圧は僅かに減少し“S”字曲線の一部を示した(挿入図)。負性抵抗である。これは上記金属ガラスが絶縁状態から良導体へ変態したことを示している。真空管でも負性抵抗領域では高、低電流密度域が存在する。

### 2-3. 水素存在位置のシミュレーション

Fig.1 から明らかなように、金属ガラスへの水素のドーピングは様々な電子輸送現象に重要な影響を与える。この理由を検討するため、20面体クラスターの原子概略図と断熱ポテンシャルエネルギー曲線を第一原理密度関数計算により求めた(Fig.4)。クラスター外壁での水素のポテンシャルエネルギー(A)はクラスター中のZr(Nb)-H間の結合状態のエネルギー(B)より低いので、水素は7 at%まではクラスター間に侵入しクラスター間をこじ開けジグザグの平均幅 0.23 nm のサブナノトンネルを造る。更に水素量が増加するとクラスター内部へ入り電氣的に一種の絶縁状態となる。

### 2-4. 付録

Fig.1b の良伝導性が集中的に起こる 35at%Zr の  $(\text{Ni}_{0.39}\text{Nb}_{0.26}\text{Zr}_{0.35})_{93.7}\text{H}_{6.3}$  の試料の良伝導性曲線を Fig. 5 に図示する。Fig. 1b よりも降温過程で良伝導性が生じる。50-60K での超良伝導性特性の理由については不明である。

### 4. まとめ

歪んだ 20 面体  $\text{Zr}_5\text{Ni}_5\text{Nb}_3$  のクラスターからなる  $\{(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{1-x}\text{Zr}_x\}_{1-y}\text{H}_y$  合金の 4 種類の電気伝導現象を水素量と 6-373 K 間の温度関数で検討した。水素が固溶しない合金は温度下降に伴って半導体的伝導をしました。 $(\text{Ni}_{0.36}\text{Nb}_{0.24}\text{Zr}_{0.40})_{94.3}\text{H}_{5.7}$  合金は室温

で銀の 1/20 の電気抵抗を持つ弾道伝導現象を示した。 $(\text{Ni}_{0.36}\text{Nb}_{0.24}\text{Zr}_{0.40})_{94.3}\text{H}_{5.7}$  合金はオンセット温度 10K を持ち、4.7 T 以上の磁場で抵抗の減少を阻止する第2種の超伝導を示した。 $(\text{Ni}_{0.36}\text{Nb}_{0.24}\text{Zr}_{0.40})_{90.1}\text{H}_{9.9}$  合金と  $(\text{Ni}_{0.36}\text{Nb}_{0.24}\text{Zr}_{0.40})_{90.1}\text{H}_{9.9}$  合金は電流誘起電圧(クーロン)振動とS型の負性抵抗を持つ電子雪崩を示した。歪んだ 20 面体  $\text{Zr}_5\text{Ni}_5\text{Nb}_3$  クラスターに対する水素原子の断熱ポテンシャルエネルギー曲線から、クラスター内外の水素局在効果はさまざまな電子輸送現象に重要な役割を演じている。以上より、本研究は新しい科学とクラスターに基づくテクノロジーに新しい光を投げかけるであろう。

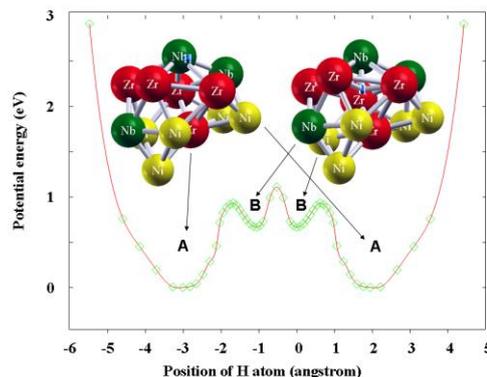


Fig.4 12面体  $\text{Zr}_5\text{Ni}_5\text{Nb}_3$  クラスターとHの相互作用のポテンシャルエネルギー曲線

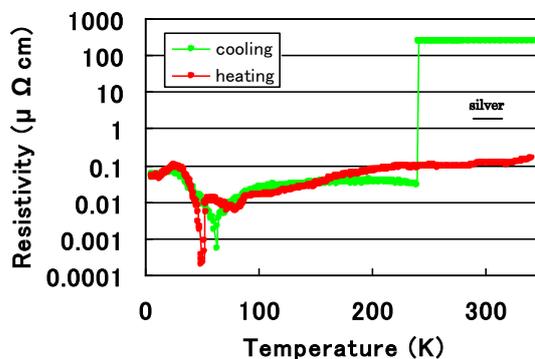


Fig.5  $(\text{Ni}_{0.39}\text{Nb}_{0.26}\text{Zr}_{0.35})_{93.7}\text{H}_{6.3}$  合金における良伝導性挙動

### 参考文献

- [1] M.Fukuhara, H.Yoshida, K.Koyama, A.Inoue and Y.Miura, *J.Appl.Phys.*,**107**, 033703 (2010).
- [2] M.Fukuhara and A.Inoue, *J.Appl.Phys.*,**105**, 063715 (2009).
- [3] M.Fukuhara and A.Inoue, *Europhys.Lett.*,**83**, 36002 (2008).
- [4] M.Fukuhara, R.Sato,T.Suzuki and A.Inoue, *Mod.Phys.Lett.B*,**24**,2280 (2010).
- [5] H.Oji *et al.*, *J.Appl.Phys.*, **105**, 113527 (2009).
- [6] 福原幹夫,井上明久, 集積ナノクラスター構造を持つ良伝導性非晶質合金、特願2010-005380
- [7] M.Fukuhara, M.Seto and A.Inoue, *Appl.Phys.Lett.*, **96**, 043103 (2010).