

Ni-Nb-Zr-H ガラス合金の超伝導

Superconductivity of Ni-Nb-Zr-H Glassy Alloys

東北大・金研
東北大・WPI

福原幹夫、吉田肇、小山佳一
井上明久

M. Fukuhara¹, H. Yoshida¹, K. Koyama¹, A. Inoue²

¹Institute for Materials Research, Tohoku University

²World Premier International Research Center, Tohoku University

1. はじめに

アモルファスの超伝導は数多くのアモルファス物質系で観測されてきた。例えば、2元アモルファスの MoSi (臨界温度 $T_c=0.8$ K [1]) や NbGe 膜 ($T_c=3$ K [2])、そして3元系ではアモルファス $Mo_{80}P_{10}B_{10}$ ($T_c=9$ K [3]) と $Hf_{55}Nb_{30}Si_{15}$ ($T_c=8.7$ K [4]) のリボン等である。これらはメタル・メタロイド系である。一方、 $Zr_{64}Ni_{36}$ ($T_c=2.6$ K [5]) や $Cu_{40}Nb_{30}Ti_{30}$ ($T_c=5.6$ K [6]) 等の2元、3元のメタル・メタル型アモルファス合金も同様に報告されている。しかしながら、これら合金の臨界温度も $Cu_{40}Nb_{30}Hf_{30}$ ($T_c=8.4$ K [6]) 除いて高くない。ここではこれまでに超伝導特性の報告がされていない $(Ni_{0.36}Nb_{0.24}Zr_{0.40})_{100-x}H_x$ ($0 \leq x \leq 6.4$) 合金の超伝導を強磁場下の電気磁気相互作用の観点から報告する。

2. 実験と結果

アルゴン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 $40\text{-}\mu\text{m}$ の急冷 $Ni_{36}Nb_{24}Zr_{40}$ 合金リボン材を作製した。水素のドーピングは 0.5 モルの H_2SO_4 と 1.4g/l のチオ尿素溶液(H_2NCSNH_2)を用い、 30 A/m^2 の電流密度で行った [7]。試料中にドーピングされた水素の総量は不活性ガス搬送融熱伝導度法で計測された。 $(Ni_{0.36}Nb_{0.24}Zr_{0.40})_{100-x}H_x$ ガラス合金の構造は Cu の $K\alpha$ 特性 X 線による X 線回折を行って同定した。用いた入射角度は 2° であった。水素ドーピングした試料の固有電気抵抗は 4 端子法で測定した。電流は $\pm 1\text{ mA}$ を流し、電圧電極間の距離は 20 mm に取った。用いた電流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て測定を行った。また、東北大学金属材料研究所の高磁場下の測定では 270 K から 4.2 K の温度範囲で測定を行った。Ni-Nb-Zr-H から成る正 20 面体クラスターの好ましい原子配列は Vienna *ab initio* シミュレーションパッケージを用いて第一原理による密度関数計算法で計算が行われた [8]。核とコア電子は APW 法のプロジェクターで

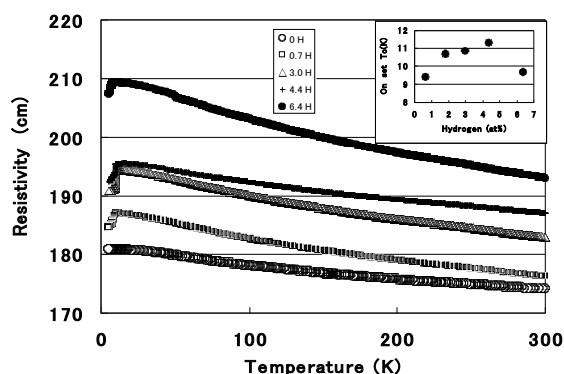


Fig. 1 Temperature dependent resistivity for the $(Ni_{36}Nb_{24}Zr_{40})_{100-x}H_x$ ($0 \leq x \leq 6.4$) glassy alloy. Insert: Effect of hydrogen on on-set temperature.

記述される [9]。 $(Ni_{42}Nb_{24})_{100-x}H_x$ ($x=0\sim 6.4$) 合金の電気抵抗は $\pm 1\text{ mA}$ の直流の下で冷却と加熱過程を測定し、その結果は温度の関数として図 1 に示した。水素 H をドーピングしていない $Ni_{36}Nb_{24}Zr_{40}$ 合金の比抵抗は温度を下げるるとほとんど直線的に増加する。すなわち $-6.89 \times 10^{-5}/\text{K}$ の負の比抵抗温度係数 (TCR) の値を示した。 $(Ni_{36}Nb_{24}Zr_{40})_{99.3}H_{0.7}$ 合金の TCR は水素含まない合金と比較して同じような負の TCR 特性を示したが 9.5 K で突然急激に下がり始め、そして 5.5 K へ緩やかに減少し続けた。温度上昇過程も冷却過程と同様の曲線上に従って温度変化を示した。 $(Ni_{36}Nb_{24}Zr_{40})_{98.2}H_{1.8}$ や $(Ni_{36}Nb_{24}Zr_{40})_{97.0}H_{3.0}$ 、 $(Ni_{36}Nb_{24}Zr_{40})_{95.6}H_{4.4}$ そして $(Ni_{41}Nb_{28}Zr_{30})_{93.6}H_{6.4}$ ($x>6.4$) だけでなく $(Ni_{42}Nb_{28}Zr_{40})_{100-x}H_x$ ($x>6.4$) 合金も 5.5 K より低い温度範囲で同じような電気抵抗の変化を観測した。この結果、昇降温度過程に現れる変化は 0.7 から 6.4 at%H の限られた水素濃度で起こった。低温での減少は常伝導状態から超伝導状態への転移と考えられる。Onset 温度の水素濃度依存を図 1 の挿入図に示す。最大臨界 onset 温度 (11.3 K) は 4.4 at%H で観測された。水素濃度が増加すると、負の TCR は図 2 に示したように直線的に増加する。これは水素による電子的分散を暗示して

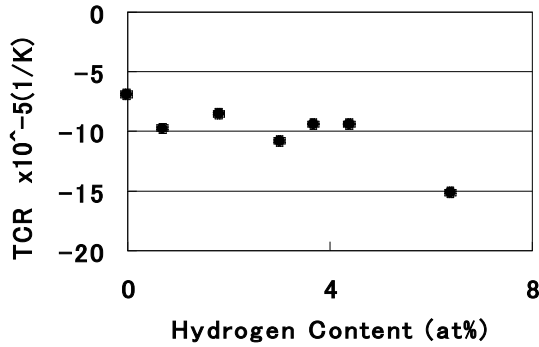


Fig. 2 An effect of hydrogen on TCR.

いる。 $\text{Ni}_{36}\text{Nb}_{24}\text{Zr}_{40}$ の組成に近い、歪んだ 20 面体 $\text{Zr}_5\text{Ni}_5\text{Nb}_3$ クラスタ [10] の水素原子の断熱ポテンシャルエネルギー近似から約 5 at% の水素濃度内の合金では水素原子がクラスタ間スペースに局在する。以上のように抵抗の増加はクラスタ間に局在する水素から導かれる。電気抵抗の急激降下現象を解明するために超伝導状態に磁場をかけた効果を調べた。 $(\text{Ni}_{36}\text{Nb}_{24}\text{Zr}_{40})_{96.4}\text{H}_{4.6}$ 合金の電気抵抗の温度変化を図 3 に示す。比抵抗は

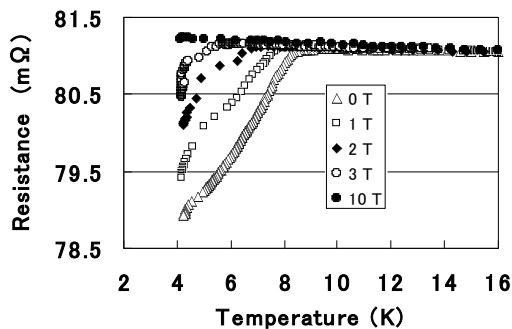


Fig. 3 An effect of magnetic application on resistivity for the $(\text{Ni}_{36}\text{Nb}_{24}\text{Zr}_{40})_{94.3}\text{H}_{5.7}$ glassy alloy.

onset 温度 9.5 K に向かって増え続け、そして 4.2 K へ急降下する。Onset 温度は 3 T まで磁場が増加すると減少し、最後に比抵抗は 10 T の磁場をかけると 4.2 K まで減少することなく増加し続ける。実際、4.6 T 以上の磁場は図 4 に示すように電気抵抗の急降下を阻止している。9.5 K からの急降下はタイプ II の超伝導の存在を示し、更に比抵抗が 4.2 K でゼロを示さないのが、試料はある種の汚れた超伝導体であることを示している。しかしながら、超伝導結晶相と比較して、アモルファス相で超伝導と非超伝導相を明確にすることは困難である。クラスタの水素化により正四面体サイトの Zr(Nb) は距離が広げられる。その結果、隣接する Ni や Nb そして Zr の原子間距離

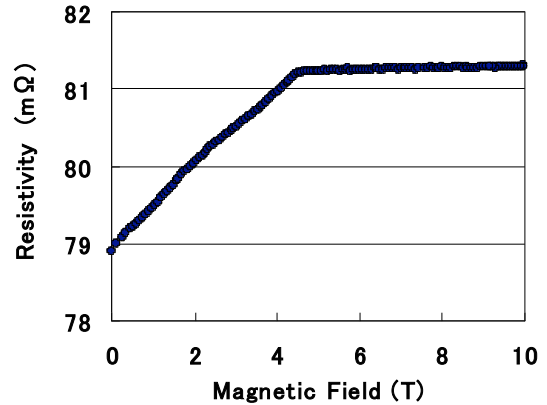


Fig.4 Resistivity variation for application of magnetic field of the $(\text{Ni}_{36}\text{Nb}_{24}\text{Zr}_{40})_{94.3}\text{H}_{5.7}$ glassy alloy.

は短くなり、その距離は 0.1005、0.1535、0.1625 nm となる。

3. 謝辞

この研究の遂行に当たって、我々グループの瀬戸美保子女史及び関一郎工学博士には多大なご援助を頂いたことと、また東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センターを利用して頂く機会を作って頂いた渡辺和雄教授をはじめとする皆さまに深く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] A. W. Smith, T. W. Clinton, C. C. Tui and C. J. Lobb, *Phys. Rev. B.*, **49**, 12927 (1994).
- [2] N. Kokubo, J. Aarts and P. H. Kes, *Phys. Rev. B.*, **64**, 014507 (2001).
- [3] W. L. Jonson, S. J. Poon, J. Durand and P. Duwez, *Phys. Rev. B.*, **18**, 206 (1978)
- [4] A. Inoue, Y. Takahashi, C. Suryanarayana, and T. Masumoto, *J. Mater. Sci.*, **17**, 1753 (1982),
- [5] A. K. Bhatnagar, R. Pan and D. G. Naugle, *Phys. Rev. B.*, **18**, 206 (1978)
- [6] A. Inoue, C. Suryanarayana, T. Masumoto, *J. Mater. Sci.*, **16**, 1391 (1981)
- [7] A. Kawashima, S. Yamaura, N. Ohtsu, H. Kimura and A. Inoue, *Mater. Trans.*, **47**, 1 (2006)
- [8] G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mat. Sci.*, **6**, 15 (1996)
- [9] P. E. Blochl, *Phy. Rev. B*, **50**, 17953 (1994)
- [10] M. Fukuhara et al., submitted to *Appl. Phys. Lett.*