

常温で銀の 20 倍の超良電導性を示す水素固溶 Ni-Nb-Zr 系アモルファス合金の伝導機構解明のための XAFS による金属クラスターの局所構造解析
XAFS measurements of metallic clusters for investigation of electronic transport mechanism of the hydrogenated Ni-Nb-Zr glassy alloys with superior electric conductivity almost 20 times higher than silver at room temperature.

福原 幹夫^a, 松浦 真^a, 今野 一弥^b, 浅田 格^b
Mikio Fukuhara^a, Makoto Matsuura^a, Kazuya Konno^b, Kaku Asada^b

^a 東北大学金研, ^b 仙台高専

^aInstitute for Materials Research, Tohoku University.

^bSendai National College of Technology

クーロン振動やバリステック伝導等の奇異な伝導現象を示す水素チャージした(Ni_{0.6}Nb_{0.4})₆₅Zr₃₅ 金属ガラス合金についてその構造を明らかにするために(Ni_{0.6}Nb_{0.4})₆₅Zr₃₅ および(Ni_{0.6}Nb_{0.4})₆₅Zr₃₅-H₇ について Ni, Nb および Zr の K 吸収端 XAFS を測定した。その結果(Ni_{0.6}Nb_{0.4})₇₀Zr₃₀ の場合と同様に水素固溶による構造変化は見られなかった。ただし、測定後の水素分析の結果、水素固溶濃度が予想値より少なかったため、さらに詳しい測定が必要と考えられる。

キーワード： XAFS、水素固溶、金属ガラス、クーロン振動、良電導性

背景と研究目的：

Ni-Nb-Zr 系金属ガラスに水素を固溶させた {(Ni_{0.6}Nb_{0.4})_{100-x}Zr_x}_{100-y}-H_y 系合金の電気伝導は 40at%Zr-(7.7-11.5)at%H でクーロン振動（絶縁体）が起きること[1],[2]また 5.6-7.5 at%H でバリステック（弾道）伝導現象が出現することを発見した[3]。この水素吸蔵した合金の電気伝導は世界で初めて発見されたセンチメートルサイズの常温バリステック伝導現象であり、常温の電気抵抗率は銀の約 1/20 である。このバリステック伝導は 5.5-7.5 at%H, 30-40 at%Zr の限られた組成範囲でのみ観測された。このバリステック伝導が起きる理由として金属ガラス中の約 1nm サイズの Ni₅Zr₅Nb₃ 20 面体クラスターの存在が考えられる[4]-[7]。本研究ではこの金属クラスターの詳細な構造を XAFS により調べることを目的とする。

実験：

熔融急冷した金属ガラス(Ni_{0.6}Nb_{0.4})₆₅Zr₃₅ リボンとこれに水素チャージした(Ni_{0.6}Nb_{0.4})₆₅Zr₃₅-H₇ の 2 種類の試料について 20K, 100K, 200K, 300K の温度で Ni, Nb, Zr の K 吸収端の XAFS 測定を行った。Fig.1、Fig.2 および Fig.3 は水素チャージによる(Ni_{0.6}Nb_{0.4})₆₅Zr₃₅ 合金の Ni, Nb および Zr の K 吸収端 EXAFS 振動 $\chi(k)$ の Fourier 変換 $|F(r)|$ の変化を示す。この結果が示すように興味深いことに水素チャージによっても Ni, Nb および Zr の局所構造はほとんど変化しない。この結果は前回の測定における(Ni_{0.6}Nb_{0.4})₇₀Zr₃₀ の結果と同じ傾向であり、水素チャージにより明確な変化を示す(Ni_{0.6}Nb_{0.4})₆₀Zr₄₀ の結果と対照的である。

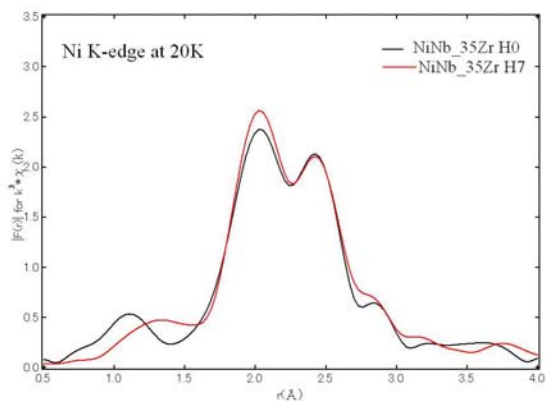


Fig.1 Change in the Fourier transform of $k^3\chi(k)$ for the Ni K-edge by hydrogen charging in the $(\text{Ni}_3\text{Nb}_2)_{65}\text{Zr}_{35}$ metallic glass.

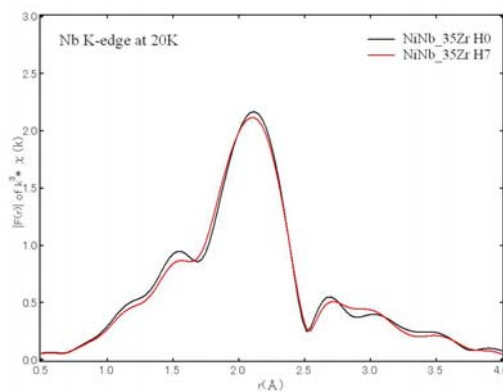


Fig.2 Change in the Fourier transform of $k^3\chi(k)$ for the Nb K-edge by hydrogen charging in the $(\text{Ni}_3\text{Nb}_2)_{65}\text{Zr}_{35}$ metallic glass.

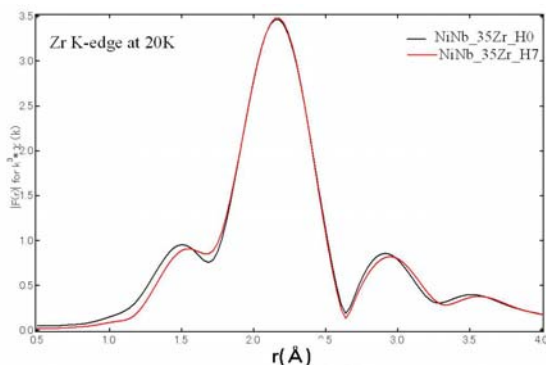


Fig.3 Change in the Fourier transform of $k^3\chi(k)$ for the Zr K-edge by hydrogen charging in the $(\text{Ni}_3\text{Nb}_2)_{65}\text{Zr}_{35}$ metallic glass.

結果および考察：

以上の XAFS 結果より $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{100-x}\text{Zr}_x$ 金属ガラスは $x \leq 35$ では水素がクラスター間の空孔を占有し、クラスター構造そのものには大きな変化を与えない。一方 $x > 35$ では水素はクラスター内部を占有し、クラスターの構造を変化させることを示す。すなわち金属ガラス $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{100-x}\text{Zr}_x$ ($x=30-40$) 中の 20 面体クラスターとクラスター中ないしはクラスター間に存在する水素との相互作用によりクーロン振動やバリスティック伝導現象などの奇異な伝導現象が発現していると考えられる。

一方、水素チャージによる NiNbZr 系金属ガラスの構造変化とともに、この NiNbZr-3 元系合金の組成による構造の変化を調べることは興味深い。前回の SPring-8 の XAFS 実験(2007B1820)で $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{70}\text{Zr}_{30}$ および $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{60}\text{Zr}_{40}$ の 3 元素の XAFS 測定を行った。今回の $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{65}\text{Zr}_{35}$ の結果を加えることで NiNbZr-3 元系合金の局所構造解析を行うことができる。特に本合金系は構成

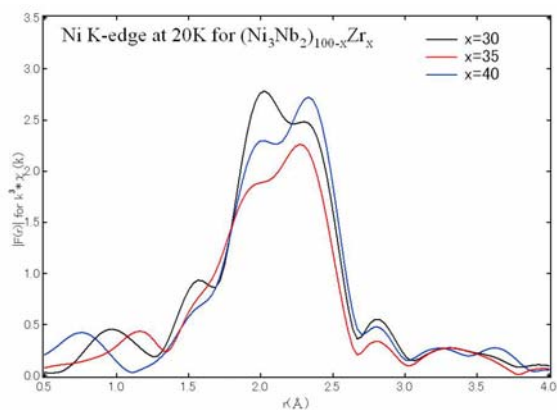


Fig.4 Fourier transforms of $k^3\chi(k)$ of the Ni K-edge for the $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{70}\text{Zr}_{30}$, $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{60}\text{Zr}_{40}$ and $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{65}\text{Zr}_{35}$ metallic glasses.

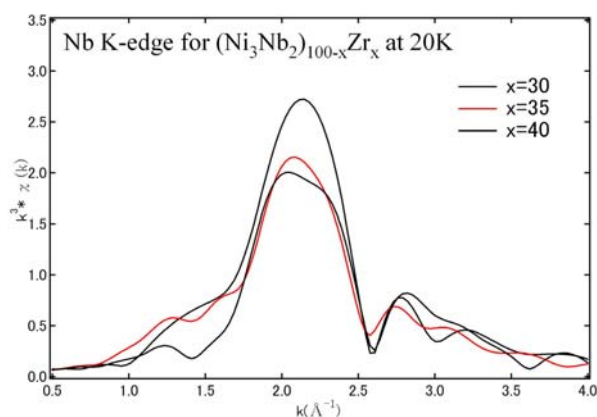


Fig.5 Fourier transforms of $k^3\chi(k)$ of the Nb K-edge for the $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{70}\text{Zr}_{30}$, $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{60}\text{Zr}_{40}$ and $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{65}\text{Zr}_{35}$ metallic glasses.

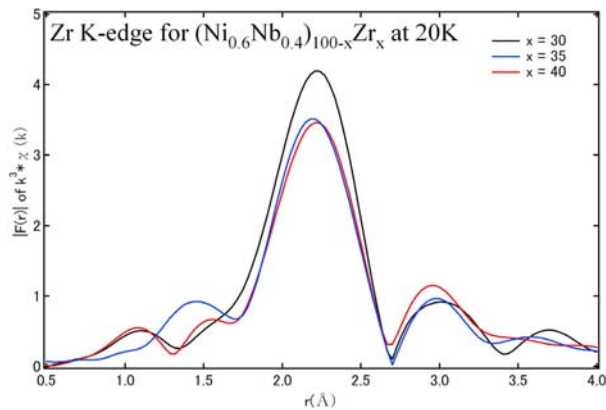


Fig.6 Fourier transforms of $k^3\chi(k)$ of the Zr K-edge for the $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{70}\text{Zr}_{30}$, $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{60}\text{Zr}_{40}$ and $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{65}\text{Zr}_{35}$ metallic glasses.

3 元素が全て XAFS 測定可能な元素であり本合金系は金属ガラスの構造研究に適している。Fig.4-Fig.6 は $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{100-x}\text{Zr}_x$ ($x=30,35,40$)のそれぞれ Ni、Nb および Zr K-edge の $k^3 \cdot \chi(k)$ の Fourier 変換 $|F(r)|$ の結果を示す。この結果が示すようにこの合金系では $x=30$ から $x=35$ にかけて急激な構造変化が起きていることが明らかである。現在本合金ガラス中のクラスター構造の詳細を明らかにするため、これらの XAFS 結果と第一原理から得られた計算結果とを比較検討中である。

今後の課題：

- 1) $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{100-x}\text{Zr}_x$ ($x=30,35,40$)金属ガラスにおけるクーロン振動やパリスティック伝導など特異な伝導現象を引き起こす原因を明らかにするために、これまでに得られた豊富な XAFS 測定結果と第一原理からの構造計算により得られた合金中のクラスター構造および配列を用いることにより、より詳細なクラスター構造を明らかにする。そのため Ifeffit 等を用いた XAFS 解析を進める。
- 2) 今回測定に用いた $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{65}\text{Zr}_{35}\text{-H}_7$ の試料について測定後の分析した結果、水素濃度が予想より減少していることが明らかとなった。そのため、水素チャージした試料についてはさらに注意深い分析を基に再度測定する必要性が明らかとなった。

参考文献：

- [1] M.Fukuhara, A.Kawashima, S.Yamaura, and A.Inoue, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 203111.
- [2] M.Fukuhara and A.Inoue, J. Appl. Phys. 105 (2009) 063715.
- [3] M.Fukuhara, N.Fujima, H.Oji, A.Inoue and S.Emura, J. Alloys and Compounds(2010) in press.
- [3] M.Fukuhara and A.Inoue, Europhys. Lett. 83 (2008) 36002.
- [4] M.Fukuhara, S.Yamamura and A.Inoue, Phys. Stat. Soli. B, 246 (2009) 153.
- [5] M.Fukuhara, M.Seto and A.Inoue, Appl. Phys. Lett. 96 (2110) 043103.
- [6] H.Oji, K.Handa, J.Ide, T.Honma, S.Yamaura, A.Inoue, N.Umesaki, S.Emura and M.Fukuhara, J. Appl. Phys. 105 (2009) 113527.
- [7] H.Oji, K.Handa, J.Ide, T.Honma, N.Umesaki, S.Yamaura, M.Fukuhara, A.Inoue and S.Emura, J. Phys. Conf. Ser. 190 (2009) 012075.