



構造依存希土類合金の開発と磁気熱量・熱弾性材料への展開

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-03-26 キーワード (Ja): キーワード (En): Strongly correlated electron, Amorphous alloys, Thermal expansion, Magnetostriction 作成者: 雨海, 有佑, 塩尻, 泰広, 鈴木, 拓也, 石原, 圭, 村山, 茂幸 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/2828

構造依存希土類合金の開発と磁気熱量・熱弾性材料への展開

その他（別言語等） のタイトル	Development of Magnetocaloric and Thermoelastic Materials in Structure-dependent Rare-earth Alloys
著者	雨海 有佑, 塩尻 泰広, 鈴木 拓也, 石原 圭, 村山 茂幸
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	63
ページ	37-40
発行年	2014-03-18
URL	http://hdl.handle.net/10258/2828

構造依存希土類合金の開発と磁気熱量・熱弾性材料への展開

雨海 有佑^{*1, *2}, 塩尻 泰広^{*3}, 鈴木 拓也^{*3}, 石原 圭^{*3}, 村山 茂幸^{*1, *2}

Development of Magnetocaloric and Thermoelastic Materials in Structure-dependent Rare-earth Alloys

Yusuke AMAKAI^{*1, *2}, Yasuhiro SHIOJIRI^{*3}, Takuya SUZUKI^{*3}Kei ISHIHARA^{*3}, and Shigeyuki MURAYAMA^{*1, *2}

(原稿受付日 平成 25 年 9 月 30 日 論文受理日 平成 26 年 1 月 24 日)

Abstract

This study aims to develop next-generation high-performance materials with utilizing the strongly correlated electronic properties in amorphous Ce-alloys. We have focused amorphous Ce-Mn alloys consisting of the rare-earth metal cerium and the transition metal manganese. We have measured the magnetostriction for amorphous Ce-Mn alloys where a large thermal expansion and anomalous temperature dependence observed. The thermal expansion of the low temperature for amorphous Ce-Mn alloys has been found to be controlled by a magnetic field. In the future, we aim at development of the drive actuator element under the control of the temperature and magnetic field.

Keywords : Strongly correlated electron, Amorphous alloys, Thermal expansion, Magnetostriction

1 はじめに

希土類元素を含む金属間化合物や合金は、希土類の電子が特定の軌道（4f 軌道）に束縛されるため局在性が強く、電子同士のクーロン相互作用が無視できないため、強い電子相関（強相関電子状態）を実現する。この強相関電子状態は、巨大熱容量・奇妙な磁気相転移・巨大磁気抵抗・異常熱膨張・熱電変換特性・非従来型超伝導など多彩で魅力的な物性を示すことが知られている。これらの特性は、結晶構造や外場（磁場・温度・圧力・電場等）によって大きく特性を変化させる。従って希土類を含む金属間化合物や合金は、ちょっとしたチューニングによって有望な次世代の高機能材料として有力な可能性を秘めている。

我々は、主に希土類元素のセリウム（Ce）を含む、単結晶から構造不規則（アモルファス）などの様々な構造を持つ希土類化合物および合金の開発と電子物性について研究を行ってきた。これまでの成果から、強相関電子が関与した様々な電気伝導性や熱特性を見出してきたが、特に、アモルファス(a-)Ce 合金に関して、不規則な構造においても強相関電子状態が実現することを初めて見出した。そこで、特にアモルファス合金を研究対象として、物質開発を行い新たな機能性材料としての可能性を探った。アモルファス合金の研究の利点は、①結晶化合物として存在しない元素構成の合金作製が可能、②任意の組成比で制御した試料作製が可能、③磁気異方性がないなどの特長を持つため、物質開発の自由度が非常に高い。さらに、マクロに均質な特性が得られることから、材料物性の観点からも有利であると言える。そこで本タスクフォース研究では、希土類元素の Ce を中心としたアモルファスなどの様々な構造を持つ金属間

*1 室蘭工業大学 しくみ情報系領域

*2 室蘭工業大学 環境調和材料工学研究センター

*3 室蘭工業大学 応用理化学系専攻

化合物や合金を作製し、基礎物性の評価から次世代の高機能希土類金属材料として特に、極低温から室温程度まで使用温度域を意識した材料への展開を目指すことを目的とした。

これまでに Ce と様々な元素を組み合わせたアモルファス Ce 合金がいくつか作製されているが、その中でも我々が世界で初めて作製した α -Ce_xMn_{100-x} 合金は、Ce と Mn の 2 元金属間化合物が存在しないため、アモルファス構造ゆえに存在可能な合金である。この α -Ce-Mn 合金の基礎物性測定を行った。その結果、 α -Ce-Mn 合金の Ce 低濃度側では、低温で Mn モーメントの凍結によるスピングラス相が出現した。Ce 濃度 x が増加すると、スピングラス転移温度が減少し $x = 60$ 付近で消失する。Ce 高濃度側では、Ce の 4f 電子と伝導電子の混成（近藤効果）を通し、巨大な熱容量を持つ重い電子状態が実現する。このように、組成の変化に伴って特性が連続的に変化することがわかった。⁽¹⁻⁴⁾ この合金において特に興味深い性質は、熱膨張である。 α -Ce-Mn 合金の熱膨張は、幅広い組成範囲・温度範囲で通常金属より巨大であり、特に組成が拮抗する $x = 50$ では、室温付近で銅の倍以上の熱膨張係数が観測されるとともに、低温で熱膨張係数が増大する奇妙な温度依存性が観測された。そこで、本タスクの研究課題としてまず、 α -Ce-Mn 合金の異常な熱膨張を解明し、アクチュエーター素子などの熱膨張を活かした材料開発に展開することを目指した。今回は、熱膨張と熱力学的に関連する比熱と、熱膨張に対する磁場の効果を紹介する。

2 実験

2.1 試料作製

試料は、DC 高速スパッタ法を用いて作製した。スパッタ法とは、半導体薄膜や金属薄膜の作製法のひとつとして良く知られた方法である。本研究で用いている DC 高速スパッタ法は、比較的大面積かつ厚い膜(mm オーダー)の金属試料作製が可能のため、一度の試料作製で様々な物性測定を行うことが出来る。DC 高速スパッタ法によるアモルファス合金の作製プロセスは、まず、低圧の Ar ガス雰囲気中のチャンバー内に、対向して配置されたフィラメント電極とアノード電極間に電圧をかけ、グロー放電によって Ar ガスを陽イオン化させる。その後、ターゲット電極に負の高電圧をかけることで、ターゲット電極上に配置されたターゲット

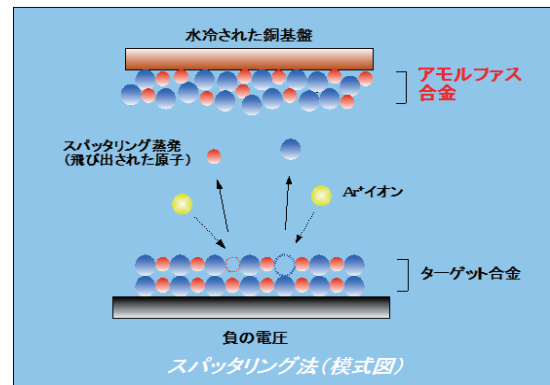


図1 スパッタ法の模式図

合金に Ar⁺イオンが衝突し、ターゲット合金表面の原子がはじき出される。はじき出された原子は、ターゲット合金直上にある水冷された銅基板に結晶化せず堆積するため、結晶構造を持たないアモルファス合金が得られる（図1）。

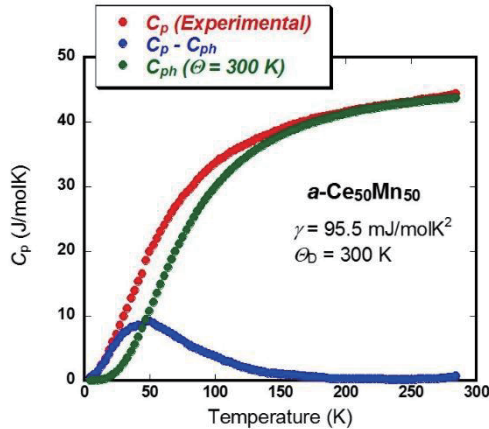
また、本研究では、スパッタに使用するターゲット合金をモノアーク溶解によって作製している。ターゲット合金を任意の組成比で作製することでおおよそ必要とする組成比のアモルファス合金を作製することができる。得られたアモルファス合金は、機械的研磨で銅基板を除去し、各種物性測定用にダイヤモンドカッターで成形した。

2.2 試料評価および物性測定

試料の構造は、X線回折測定によって確認した。組成は、ICP発光分光分析法およびSEM-EDSなどを用いて確認した。

物性測定は、磁化率、電気抵抗、比熱、熱膨張および熱電能の温度依存性を中心に行い、その磁氣的性質、伝導特性、熱特性などから電子状態について考察した。

熱膨張の測定方法は、ストレーンゲージ法を用いた。ストレーンゲージ法とは、金属箔で出来た歪みゲージの電気抵抗の変化が歪みの量に比例することを利用した歪みの測定法である。以前までは、極低温冷凍装置を用いて、10 K から室温程度の温度範囲で無磁場の測定を行っていた。しかし、この方法の欠点として、低温域の温度不安定性から他の物性測定に対し高い温度での測定になっていたことと無磁場での測定しか出来ないことが挙げられる。そこで本研究では、温度と磁場のコントロールが簡便に行える本学所有の物理特性評価装置 PPMS（Quantum Design 社）を利用して、磁場中熱膨張測定システムを構築した。現在、5～300 K の温度範囲で温度一定の下、磁場を変化させた時

図2 $x = 50$ の比熱の温度依存性

の歪みの測定が可能な磁歪測定システムの構築に成功した。今回は、室温から低温まで巨大な熱膨張が観測される $x = 50$ の試料に対し磁歪測定を行った。測定温度は、5 K, 20 K, 50 K, 80 K, 100 K, 150 K, 200 K, 275 K, 300 K, 磁場を 0 ~ 60 kOe まで変化させて磁場方向に対する歪みの測定を行った。

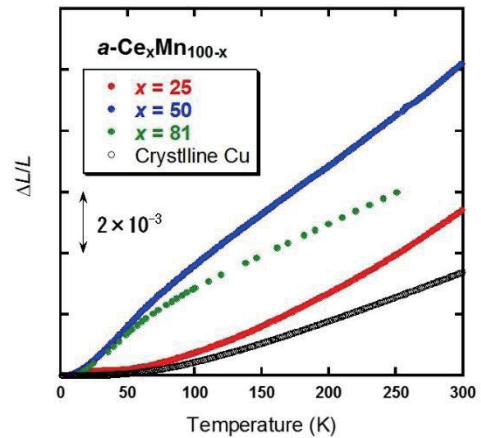
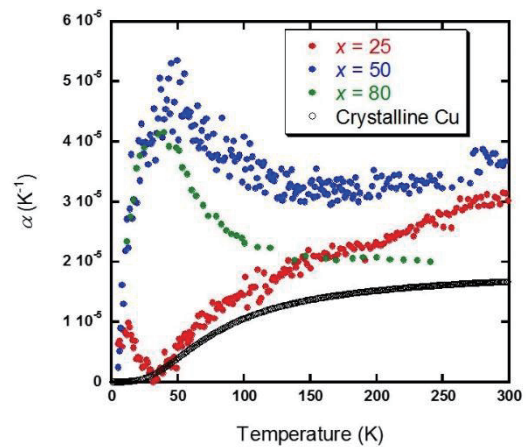
3 結果と考察

3.1 比熱

図2に $x = 50$ の比熱の温度依存性を示す。一般に磁性体の比熱は、格子比熱 C_{ph} と磁気比熱 C_{mag} と電子比熱 C_{el} の和で観測される。実験で得られたデータに対し、適当なデバイ温度を決め、デバイ関数によって C_{ph} の寄与を見積もった。デバイ温度は、 $x = 50$ で 300 K とした。さらに、得られた比熱から C_{ph} を引くことで磁気および電子の寄与を見積もった。高温側の比熱は、見積もった C_{ph} と実験値がほぼ一致することから、格子比熱の寄与のみで説明できるかもしれない。150 K 以下の低温で、磁気および電子比熱の寄与が現れ、40 ~ 50 K 付近に山を持つ。低温比熱より見積もられた電子比熱係数 γ は、 $x = 50$ で 95.5 mJ/molK^2 と通常金属に比べておよそ 100 倍も大きい。

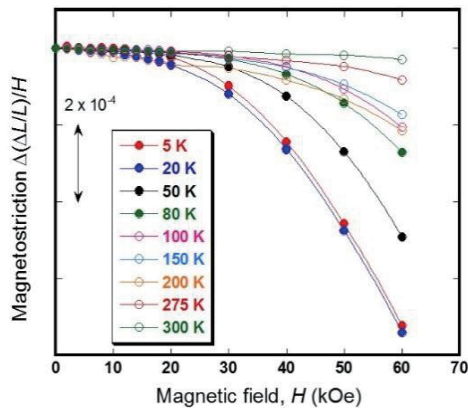
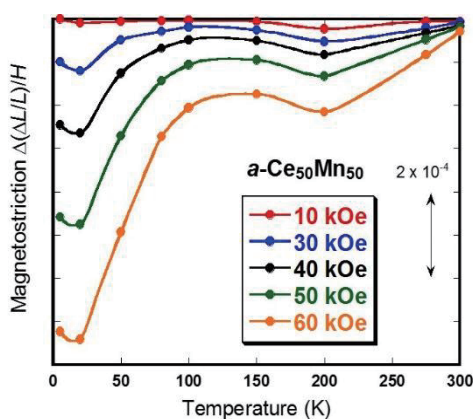
3.2 熱膨張

図3に $a\text{-Ce-Mn}$ 合金の線膨張 $\Delta L/L$ の温度依存性を示す。比較のため、Cu の線膨張の温度依存性も示す。 $\Delta L/L$ は、すべての組成において Cu と比較して大きい温度依存を示す。Ce 低濃度側で通常金属同様に温度の減少とともに下に凸の温度依存を示す。Ce 濃度 50 at% 以上では、100 K 付近まで線形的な減少を示し、その後上に凸の温度依存を示す。

図3 $a\text{-Ce-Mn}$ 合金の線膨張 $\Delta L/L$ の温度依存性図4 $a\text{-Ce-Mn}$ 合金の熱膨張係数 α の温度依存性

す。図4に $a\text{-Ce-Mn}$ 合金の熱膨張係数 α の温度依存性を示す。 α は、Ce 濃度 50 at% 以下の高温側で通常金属に比べ 2 ~ 3 倍もの値を示す。また、50 at% 以上では、幅広い温度領域で巨大な値を示す。100 K 以下の低温側では、温度の減少とともに大きな増大を示し、その後ピークを持って大きく減少する。低温の α の増大は、磁気比熱の増大とおおよそ一致している。この増大は、 $a\text{-(Ce,Y)-Mn}$ 合金の研究⁶⁾から、近藤効果によるものと考えられている。

図5に $a\text{-Ce-Mn}$ 合金の磁歪の磁場依存性を示す。すべての温度において、負の磁歪が観測された。これは磁場によって熱膨張が抑制されたことを示している。また、高温・低磁場では、磁場にほとんど依存しないが、低温・高磁場ほど大きな磁場依存性が観測された。図6に $a\text{-Ce-Mn}$ 合金の磁歪の温度依存性を示す。低磁場側では、ほとんど温度に依存しないのに対し、30 kOe 以上の磁場で、100 K 以下の低温で温度の減少とともに大きく減

図5 $x = 50$ の磁歪の磁場依存性図6 $x = 50$ の磁歪の温度依存性

少する。これは、近藤効果による熱膨張の増大が磁場によって抑制されたことを示唆する。従って、 a -Ce-Mn 合金の低温の熱膨張は、磁場によって伝導電子と $4f$ 電子の混成を制御し熱膨張をコントロールできることがわかった。しかし、高温側の巨大な熱膨張係数が変化したかどうかは今回の測定法および条件ではまだわからない。

4 まとめと今後の展望

本研究は、Ce を中心としたアモルファス合金における強相関電子物性を活かした次世代の高機能材料の開発を目指して、アモルファス構造ゆえに存在可能な a -Ce $_x$ Mn $_{100-x}$ 合金の基礎物性測定と異常な熱膨張の解明を行うため、磁歪の測定を行った。組成が拮抗する $x = 50$ では、強相関電子状態（近藤効果）によって熱膨張係数が 100 K 以下の低温で温度の減少とともに増大することがわかった。また、磁場によって近藤効果が抑制され、負の磁

歪が観測された。従って、低温での熱膨張の増大は磁場によって制御できることがわかった。

今後は、磁歪だけでなく熱膨張の磁場中の温度依存性を測定するシステムを構築し、 a -Ce-Mn 合金の熱膨張の磁場の効果をさらに明らかにする。また、近藤効果の抑制によって熱膨張がコントロールされることから、 a -Ce-Mn 合金に対し元素置換によって電子状態を変化させ、熱膨張のコントロールを試みる。さらに、本研究における試料作製法を活かし、組成を傾斜化させた試料を作製し、温度・磁場のコントロールで駆動するアクチュエーター素子や熱膨張の違う材料の接合などに利用できる材料の開発を目指す。

謝辞

本研究は、JST 研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラムフィージビリティスタディ【F S】ステージ (A-STEP)、探索タイプ (番号 AS232Z02108C)「構造の乱れが生み出す高性能希土類材料の開発」(2011~2012) および、平成 22 年度室蘭工業大学 21 世紀科学研究費「構造不規則強相関希土類合金の異常熱弾性に関する研究」の助成を受けて行われた。

参考文献

- (1) S. Kikegawa, T. Matsumura, S. Murayama, H. Takano, and Y. Obi, Magnetic properties of amorphous Mn $_{100-x}$ Ce $_x$ alloys, *Physica B*, **329-333** (2003) p1074-1076.
- (2) S. Kikegawa, Y. Amakai, K. Asano, S. Murayama, and H. Takano, Y. Obi, Specific heat of amorphous Mn $_{100-x}$ Ce $_x$ alloys, *J. Magn. & Magn. Mater.* **272-276** (2004) p72-74.
- (3) Y. Amakai, S. Murayama, Y. Obi, H. Takano, and K. Takanashi, Evidence of a heavy fermion state in the disordered Ce-alloys system without translation symmetry, *Phys. Rev. B*, **79** (2009) 241526 (6 pages).
- (4) Y. Amakai, S. Murayama, Y. Obi, H. Takano, N. Momono, and K. Takanashi, Magnetic properties of structure-disordered heavy fermion Ce-Mn alloys, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **200** (2010) 012006 (4 pages).
- (5) Y. Amakai, S. Murayama, Y. Obi, H. Takano, N. Momono, and K. Takanashi, Thermal expansion of structure-disordered heavy-fermion Ce alloys, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **80** (2011) SA057 (3 pages).