非晶質 $\text{Cr}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金の構造, 電気抵抗率および磁化率

Structure, Electrical Resistivity and Magnetic Susceptibility of Amorphous $\text{Cr}_{1-x}\text{Ge}_x$ Alloys

佐藤徹哉・下野謙二・飯田克哉・城生愛次・太田英二・坂田 亮

慶應義塾大学理工学部計測工学科, 横浜市港北区日吉 3-14-1 (〒223)

T. Sato, K. Shimono, K. Iida, A. Jono, E. Ohata, and M. Sakata

Department of Instrumentation Engng., Faculty of Sci. and Technology, Keio Univ.,
14-1, Hiyoshi 3-chome, Kohoku-ku, Yokohama, 223

The interference functions and the distribution functions for amorphous $\text{Cr}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys with $0.3 \leq x \leq 1.00$ are determined, and their electrical resistivity and magnetic susceptibility are measured from 4.2 K to 300 K. For $x \leq 0.83$, a splitting of the second peak of the interference functions is observed, and electrical resistivity is scarcely dependent on temperature. These results are interpreted as features of amorphous metals or alloys. For $0.67 \leq x \leq 0.83$, the electrical resistivity shows a maximum at T_{max} , and T_{max} increases with decreasing Ge content. This behavior indicates a systematic change of the Fermi wave number with decreasing Ge content. For $x=0.5$, a minimum of the electrical resistivity is observed, which may be due to the Kondo spin flip scattering. The magnetic susceptibility for $0.43 \leq x \leq 0.72$ shows a Curie-Weiss like behavior with small effective Bohr magneton number P_{eff} . For $0.52 \leq x \leq 0.72$, P_{eff} is independent of Ge content. These magnetic properties are explained by assuming the presence of magnetic clusters of Cr atoms.

1. 緒 言

結晶質 Cr-Ge 系化合物の最近接 Cr-Cr 原子間距離は, Ge 含有濃度の増加とともに増加し, 同時に, その電子相関の程度も系統的に増加する傾向を持つ¹⁾. [電子相関は原子内クーロン積分 U を U_{eff} と還元し, 電子に局在性を与える. また, $N^{-1}\rho(E_F)U_{\text{eff}} > 1$ (N : 全原子数, $\rho(E_F)$: フェルミ面の状態密度)は常磁性状態が不安定となる条件を与える.] 最近, 我々は, 強磁性である $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{10}$ ²⁾ とパウリ常磁性である Cr_5Ge_3 ³⁾ との中間に位置する CrGe および $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$ の磁性を調べ, これらの化合物が強磁性に近い常磁性金属の特徴を有することを示した³⁾. これらの結果は, 結晶構造の相違にもかかわらず, 結晶質 Cr-Ge 系化合物の最近接 Cr-Cr 原子間距離と電子相関との間に密接な関係があることを示唆する. 一方, メタロイド元素の一つである Ge を含有する Cr-Ge 合金は, 広い組成範囲にわたり非晶質構造をとり得る⁴⁾. それゆえ, Cr-Ge 合金を非晶質化することにより, 最近接 Cr-Cr 原子間距離を Ge 含有濃度の関数として連続的に変化させることが可能であれば, Cr 原子における磁気分極の性質を系統的に研究することが可能であるものと考えられる. しかしながら, 非晶質 Cr-Ge 合金に

関する研究として, これまで, -150°C 以上での抵抗率の挙動が報告されているのみであり⁴⁾, 磁性に関する報告は, まだ見ない.

本研究では, フラッシュ蒸着法により作成した非晶質 Cr-Ge 合金の構造および, 磁氣的・電氣的性質を調べ, それらの関係を検討することにより, Cr 原子における磁気分極の性質に関する考察を行なうことを目的としている.

2. 実験方法

2.1 試料作成

純度 99.999% の Cr と Ge を希望組成に秤量し, 石英管内に真空封入後, 電気炉内で 1170°C において 24 時間熱処理を行った後, 急冷することにより, 種々の組成の Cr-Ge 合金を作成し, それらを粉末化することにより蒸着源試料を得た. Wボートを用いたフラッシュ蒸着法により, 膜厚 300~800 Å の抵抗測定および構造解析用試料を作成した. 下地はスライドガラスと岩塩であった. 下地温度は蒸着前 20°C , 蒸着中約 100°C に達し, 真空度は蒸着前 5×10^{-8} Torr, 蒸着中 $1 \sim 5 \times 10^{-8}$ Torr であった. また, コロジオン膜を張ったガラス下地上にフラッシュ蒸着法により膜厚 4000 Å 以上の Cr-Ge 合

金膜を作成し、アセトン中においてその膜を剥がし、粉末化することにより磁化率測定用試料を得た。下地温度および真空度は、前述の条件と同様であった。X線マイクロアナライザーを用いて、試料の組成を決定した。その際、薄膜試料に対する補正を行った⁵⁾。

2.2 構造解析

透過型電子顕微鏡を用いた電子回折像より、試料の構造解析を行った。分布関数 $rG(r)$ を計算する際、 $1.0 \text{ \AA}^{-1} \leq K \leq 8.3 \text{ \AA}^{-1}$ の強度データを用いた。ここで、 $K = 4\pi \sin \theta / \lambda$ であり、 2θ は散乱角、 λ は電子線の波長である。また、打ち切り効果を補正するために減衰因子 $\exp(-aK^2)$ を用い、 a を 0.03 とした。

2.3 抵抗率，磁化率測定

直流四端子法により、4.2～300 K の温度範囲で抵抗率を測定した。試料に流す電流の方向を逆転することにより、熱起電力の影響を除去した。多重反射干渉計を用いて試料の膜厚測定を行ったことにより、抵抗率の測定値には、約 10% の誤差が含まれるものと考えられる。

磁化率測定には磁気天びん（ファラデー型およびボズルス型）を用いた。印加磁場は 6.3 kOe であり、測定温度範囲は 4.2～300 K であった。

3. 実験結果

$\text{Cr}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金 ($0.35 \leq x \leq 1.00$) の透過電子回折像はすべてハローであり、これらの合金は非晶質構造を有する。非晶質 $\text{Cr}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金の干渉関数 $J_m(K)$ を Fig. 1-a に示す。 $x \geq 0.92$ と $x \leq 0.83$ の干渉関数には著しい相違が認められる。 $x \geq 0.92$ では、 $K = 2 \text{ \AA}^{-1}$ 近傍にピークが認められるが、 $x \leq 0.83$ では、そのピークが消失し、さらに、 $5 \text{ \AA}^{-1}$ 近傍のピークにわずかな分裂が認められる。Fig. 1-a の干渉関数より計算した分布関数 $rG(r)$ を

Fig. 1 Interference functions $J_m(K)$ (a) and distribution functions $rG(r)$ (b) for amorphous $\text{Cr}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys.

Fig. 2 Temperature dependence of relative resistivity of amorphous $\text{Cr}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys.

Fig. 1-b に示す。第 1 ピークの位置はほとんど組成依存性を示さず、約 $2.70 \text{ \AA}$ 程度である。一方、 $x \geq 0.92$ の第 2 ピークの位置は、 $x \leq 0.83$ と比較して、 $0.4 \text{ \AA}$ 程度第 1 ピーク側へずれている。

非晶質 $\text{Cr}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金の 300 K における抵抗率 $\rho_{300\text{K}}$ は、 $x \leq 0.83$ では $2 \sim 5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ であり、組成依存性は小さいが、さらに Ge 含有濃度が増加すると急激な増加を示す。 $\rho_{300\text{K}}$ で規格化した抵抗率 $\rho/\rho_{300\text{K}}$ の温度依存性を Fig. 2 に示す。非晶質 $\text{Cr}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金の抵抗率の挙動は次のようにまとめられる。

(1) $0.92 \leq x \leq 0.95$ では、抵抗率は温度の上昇とともに急激な減少を示す。

(2) $0.67 \leq x \leq 0.83$ では、抵抗率は T_{max} において極大を示し、 T_{max} は Ge 含有濃度の減少とともに上昇する。

(3) $x = 0.50$ では、抵抗率の温度依存性は小さいが、約 13 K に極小を示す。極小を示す温度 T_{min} 以下では、抵抗率は $\ln T$ 依存性を示し、 T_{min} 以上では、 T^2 依存性を示す (Fig. 3)。

Fig. 3 Relative resistivity of amorphous CrGe plotted against $\ln T$ (a) and T^2 (b).

Fig. 4 Temperature dependence of magnetic susceptibility of amorphous $\text{Cr}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys.

(4) $0.35 \leq x \leq 0.45$ では、抵抗率は温度の上昇とともに単調に減少する。

以上のように、非晶質 $\text{Cr}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金の抵抗率の挙動は、組成により顕著な変化を示す。

4.2 K および 77 K における非晶質 $\text{Cr}_{0.36}\text{Ge}_{0.64}$ および $\text{Cr}_{0.45}\text{Ge}_{0.55}$ の磁化は、磁場の増加とともに線型に増加し、自発磁化の存在は認められない。Fig. 4 に示すように、 $x \geq 0.55$ の磁化率は、Ge 含有濃度の増加とともに減少する傾向を示すが、 $0.43 \leq x \leq 0.55$ では、めいりょうな傾向を認めることはできない。非晶質 $\text{Cr}_{0.36}\text{Ge}_{0.64}$ および $\text{Cr}_{0.45}\text{Ge}_{0.55}$ の磁化率は、4.2 K 以上では、温度の上昇とともに単調に減少し、キュリー・ワイス的挙動、

$$\chi = \chi_0 + C/(T - \theta) \quad (1)$$

を示す。 $0.43 \leq x \leq 0.72$ において、(1)式が成立するものと仮定して、77 K 以上のデータを用い、最小自乗法により χ_0 , C および θ を決定し、 $(\Delta\chi)^{-1}$ (ここで、 $\Delta\chi = \chi - \chi_0$) の温度依存性を求めた (Fig. 5)。 $x \geq 0.55$ では、Ge 含有濃度の増加とともに $(\Delta\chi)^{-1}$ の傾きは増加するが、 $0.43 \leq x \leq 0.55$ では、めいりょうな傾向を認めることはできない。各組成の χ_0 , θ , C, Cr 一原子当たりの有効ボーア磁子数 P_{eff} および、 $g=2$ を仮定して求めたスピン量子数 S を Table 1 にまとめた。 $0.43 \leq x \leq 0.55$ と比較して、 $x=0.64, 0.72$ の χ_0 は小さく、 θ は 0 K からのずれを示すが、 P_{eff} は、 $x=0.43$ を除き、ほとんど組成に依存せず、約 $0.4 \mu_B$ である。また、S は非常に小さく、1 電子スピンの 10% 以下である。

4. 考 察

蒸着法により作成した $x \geq 0.35$ の Cr-Ge 合金は、非晶質構造を有するものと考えられるが、 $x \leq 0.83$ と $x \geq$

Fig. 5 Temperature dependence of reciprocal of $\Delta\chi$ of amorphous $\text{Cr}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys, where $\Delta\chi = \chi - \chi_0$.

Table 1 Curie-Weiss parameters for amorphous $\text{Cr}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys.

x	χ_0 ($10^5 \frac{\text{emu}}{\text{g}}$)	θ (K)	C ($\frac{\text{emu} \cdot \text{K}}{\text{mol}}$)	P_{eff}	S
0.43	3.32	12	0.016	0.35	0.030
0.52	3.39	-15	0.025	0.44	0.047
0.55	3.62	6	0.021	0.45	0.047
0.64	2.46	22	0.018	0.41	0.041
0.72	2.24	48	0.016	0.38	0.035

0.92 の干渉関数には大きな相違が認められる。 $x \leq 0.83$ の干渉関数に認められる第2ピークの分裂は、多くの非晶質金属、合金に見られる特徴である⁸⁾。一方、 $x \geq 0.92$ の干渉関数および分布関数は、非晶質 Ge と同様の特徴を有することより、四面体構造を反映するものと解釈できる。 $x \geq 0.92$ の抵抗率は、低温において急激な増加を示し、非晶質半導体の特徴を示すが、 $x \leq 0.83$ では、抵抗率の温度依存性は小さくなり、非晶質金属の特徴を有する。以上の特徴より、非晶質 Cr-Ge 合金は、 $x=0.83$ と 0.92 の中間の組成において、金属的挙動から半導体的挙動へ変化するものと考えられる。

Yamada ら⁷⁾ は、非晶質 Ni-Ge 合金の部分構造の研究より、Ge 含有濃度の増加とともに、最近接 Ni-Ni 原子間距離が増加することを示した。分布関数 $rG(r)$ より、最近接 Cr-Cr 原子間距離の組成依存性を議論することはできないが、Ni-Ge 系との対応から、非晶質 Cr-Ge 合金においても、Ge 含有濃度の増加とともに、最近接 Cr-Cr 原子間距離は増加するものと考えられる。

$0.67 \leq x \leq 0.83$ の抵抗率の極大は、 $x=0.64, 0.72$ の磁化率の単調な温度依存性より、磁気秩序の発生に伴う

磁気散乱に起因するものではない。Meisel と Cote^{9),10)} は、液体遷移金属のフェルミ波数 k_F の2倍が干渉関数の第1ピークに対応する K の値 K_p 近傍に位置する場合、抵抗に極大が生じ、高温での抵抗温度係数は負になり、 $2k_F$ が K_p よりずれるに従い、極大温度 T_{max} は高温側へ移動し、高温での抵抗温度係数の絶対値は減少することを示した。彼らの理論に従うと、 $0.67 \leq x \leq 0.83$ の $2k_F$ は、 $K_p = 2.8 \text{ \AA}^{-1}$ 近傍に位置し、Ge 含有濃度の減少とともに、 $2k_F$ は K_p からずれるものと考えられる。

$x=0.50$ の抵抗率は、低温で $\ln T$ に依存し、極小を経て、 T^2 依存性を示す。この挙動は、近藤型磁気散乱¹⁰⁾、または、非晶質構造に起因したトンネル散乱¹¹⁾により説明できる。 $x=0.50$ 以外の組成で抵抗極小が認められないことより、近藤型磁気散乱が寄与しているものと考えられるが、さらに明確な議論を行うためには、磁気抵抗などの測定が必要である。

$0.35 \leq x \leq 0.45$ の抵抗率の挙動は、スピングラスなどの磁性体に認められるが¹²⁾、ここで詳細は述べない。

磁化率測定より求められた小さなスピン量子数 S に対して次の二つの解釈が可能である。

- 1) s-d 混成が生じ、Cr の d バンドが広がり、フェルミ面がその広がった d バンド内に存在する。
- 2) 一つの Cr 原子の近傍にある数以上の Cr 原子が近接する場合のみ Cr 原子がモーメントを有することができるようなクラスターが存在する。

前述の抵抗極大に関する議論より、非晶質 Cr-Ge 合金のフェルミ面は、Ge 含有濃度とともに変化することは明らかである。それゆえ、1) のモデルが成立すれば、Ge 含有濃度の変化とともに、Cr 一原子当たりの P_{eff} は系統的に変化するものと期待される。しかし、Cr 一原子当たりの P_{eff} は組成にほとんど依存しないことより、1) のモデルは妥当でないと考えられる。Cr 含有濃度の増加に比例して、モーメントを有するクラスターの数が増加することを仮定すると、2) のモデルでは、Cr 一原子当たりのモーメントは組成に依存しない。それゆえ、 $x \geq 0.52$ の磁化率の挙動は、Cr 原子の磁氣的クラスターモデルにより説明できるものと考えられる。一方、 $x=0.43$ では、Cr 一原子当たりの P_{eff} が減少する。これは、Ge 含有濃度の減少とともに Cr-Cr 原子間距離が減少し、電子の局在性が減少することに起因するものと考えられる。

高 Ge 含有濃度で認められる比較的大きな正の漸近キュリー温度 θ の原因に関しては、現在、解釈がついてい

ない。

5. 結 論

以上のように、非晶質 Cr-Ge 合金では、Ge 濃度の変化とともに最近接 Cr-Cr 原子間距離が変化すると考えられるにもかかわらず、電気抵抗と磁化率の組成依存性より、結晶質 Cr-Ge 系化合物に認められるような電子相関の系統的な変化は見られず、かなり広い組成範囲にわたり、電子の局在性が保たれているものと考えられる。このように、Cr-Ge 系では、結晶質と非晶質における Cr 原子の磁気分極の性質が明らかに異なり、この系に対する中性子散乱、NMR などの実験により、さらに興味深い知見が得られるものと考えられる。

終わりに、本研究を行うに当たって、多大なご助言をいただいた慶應義塾大学の安西修一郎助教授と杏林大学の川澄岩雄講師に深く感謝の意を表します。

なお、本研究の一部は、文部省科学研究費および服部報公会工学研究奨励援助金による研究補助を受けて行われたことを付記します。

文 献

- 1) M. Kolenda, J. Stoch and A. Szytuła: *J. Magn. Magn. Mat.*, **20**, 99 (1980).
- 2) I. Kawasumi, S. Konishi, M. Kubota and M. Sakata: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**, 2173 (1978).
- 3) T. Sato and M. Sakata: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **52**, 1807 (1983).
- 4) Yu. V. Kudryavtsev, I. Lezhnenko, E. S. Levin and Yu. S. Alekseev: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **15**, 220 (1978).
- 5) 織田勇三, 中島耕一: 日本金属学会誌, **37**, 673 (1973).
- 6) 増本 健, 深道和明編: アモルファス合金, アグネ (1981).
- 7) K. Yamada, Y. Endoh, Y. Ishikawa and N. Watanabe: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **48**, 922 (1980).
- 8) L. V. Meisel and P. J. Cote: *Phys. Rev. B*, **15**, 2970 (1977).
- 9) L. V. Meisel and P. J. Cote: *Phys. Rev. B*, **17**, 4652 (1978).
- 10) R. Orbach: *AIP Conf. Proc.*, **24**, 3 (1975).
- 11) R. W. Cochrance, R. Harris, J. O. Ström-Olson and M. J. Zuckermann: *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 676 (1975).
- 12) K. V. Rao, T. Egami, H. Gudmundsson, H. U. Åström, H. S. Chen and W. Nagale: *J. Appl. Phys.*, **52**, 2187 (1981).

1983 年 12 月 10 日受理, 1984 年 2 月 14 日採録