

# GdFe<sub>2</sub> の磁性への水素吸収の影響

藤原勝幸 \* 笠松義隆 \*\*

## Effect of Hydrogen Absorption on the Magnetic Properties of GdFe<sub>2</sub>

Katsuyuki FUJIWARA and Yoshitaka KASAMATSU

The change in the magnetic properties of the intermetallic compound GdFe<sub>2</sub> upon hydrogen absorption has been studied by means of NMR measurement, magnetic measurement and Mössbauer effect measurement. The results show that hydrogen absorption leads to an increase in the Fe-moment and the hyperfine field at <sup>57</sup>Fe nuclei and at Gd nuclei. The <sup>57</sup>Fe hyperfine field per unit Fe spin is the same for both GdFe<sub>2</sub> and this hydride and this shows that the <sup>57</sup>Fe hyperfine field mainly depends on the Fe moment. On the other hand, an increase in the Gd hyperfine field by hydrogen absorption is discussed in terms of the contribution from the conduction electron polarization which induced by the Fe moment.

キーワード: GdFe<sub>2</sub>, 水素化物, NMR 測定, 磁化測定, 内部磁場

### 1. 緒言

希土類金属と遷移金属との間には、多くのタイプの結晶構造をもつ金属間化合物が形成される。これらの金属間化合物は磁氣的に多様な特性を示し、基礎的な磁性研究は勿論のこと、3d 電子に基づいた磁性および 4f 電子に基づいた磁性の両面にわたる研究、さらには磁氣的相互作用の研究において最適である。

一方、この希土類-遷移金属間化合物は適当な温度と圧力の基で多量の水素を吸蔵し、水素貯蔵材料としての適正が非常に良く、また、これらの水素化物は磁性面でも数多くの興味深い性質を示す<sup>1)</sup>。

今回研究対象とした GdFe<sub>2</sub> は、図 1 に示すような C15 型 cubic - Laves 相の結晶構造をもち、磁氣的にはキュリー温度が 785K のフェリ磁性を示す。GdFe<sub>2</sub> を含め希土類-Fe 化合物においては、メスバウアー効果の測定により <sup>57</sup>Fe 核の内部磁場の研究が数多くなされており、<sup>57</sup>Fe 核の内部磁場は Fe 原子の 3d 電子に起因する磁気モーメントにほぼ比例することが分かっている<sup>2)</sup>。Gd 核についてはメスバウアー効果の測定および核磁気共鳴の測定により、その内部磁場に関する研究がなされているが、その報告は少ない<sup>3)</sup>。希土類原子の場合、4f 電子はその外側に位置する (5s)<sup>2</sup>(5p)<sup>6</sup> 電子殻によって十分に保護されているため、磁気モーメントは化合物においても金属中

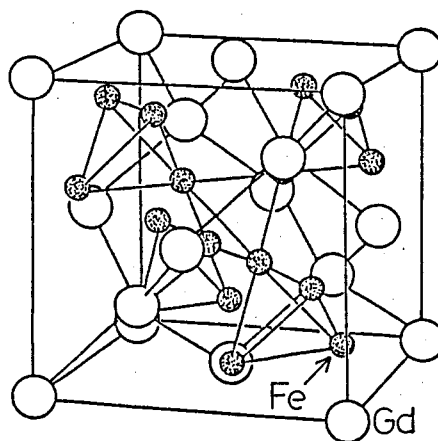


図 1 C15 型 cubic - Laves 相構造

においてもほとんど変わらないと言われている。特に、Gd 原子については 4f 電子の軌道運動からの寄与はほとんど無視でき、スピン磁気モーメントが Gd 原子の磁気モーメントを決定している。

希土類-遷移金属間化合物の水素化物の磁性研究に関しても数多くの論文が発表されているが、R-Fe 系化合物においてはいずれの場合も、水素吸収による Fe 原子の磁気モーメントの増加が報告されている<sup>1)</sup>。この Fe モーメントの増加は、Fe 原子 3d バンドから水素原子への電子移動 (electron transfer) により、Fe-3d バンドのフェルミ準位が変化したためと解釈されている。GdFe<sub>2</sub> 水素化物については、磁化測定やメスバウアー効果の測定結果より、Fe 原子の磁性への水素吸収の影響が報告されているが、Gd 原子の磁性への水素吸収の影響についてはあまり議論されてい

\* 環境都市工学科教授  
 \*\* 呉工業高等専門学校教授  
 原稿受付 2001 年 10 月 4 日

ない<sup>4)</sup>。

そこで、本論文では、 $GdFe_2$  およびこの水素化物  $GdFe_2H_y$  に対して磁化測定、 $^{57}Fe$  核のメスバウアー効果の測定、 $Gd$  核の核磁気共鳴の測定を行ったので、その観測結果より、 $GdFe_2$  の磁性への水素吸収の影響、特に  $Fe$  原子、 $Gd$  原子個々の磁性への水素吸収の影響について議論する。

## 2. 実験方法

本研究で用いた試料は、純度 99.9% の成分金属 ( $Gd$ ,  $Fe$ ) をアルゴン雰囲気中で高周波溶解して得た。得られた試料の結晶構造を均一化するために、真空中・ $900^\circ C$  で約 1 週間焼鈍した。粉末 X 線回折により分析した結果、得られた試料は図 1 に示した C15 型 cubic - Laves 相構造の単一相であることが確認できた。水素化物の作成は自作の水素化装置を用いて行い、その手順は以下の通りであった。

- (1) 試料の入ったサンプルホルダー内を十分に排気した後、試料温度を  $350^\circ C$  に保ち約 30 分間の加熱処理を行う。
- (2) 試料温度を室温まで下げ、サンプルホルダー内に約 1 気圧の水素ガスを導入すると、試料は直ちに水素を吸収し始める。
- (3) 水素吸収が飽和したところで、試料温度を  $200^\circ C$  に保ちサンプルホルダー内を再び排気する。これによって、試料内に吸収された水素が放出される。上記の操作 (2) と (3) を数回繰り返し水素の吸・脱蔵を行うことにより、試料は容易に水素を吸収するようになる (活性化処理)。なお、試料へ吸収された水素量は、サンプルホルダー内の水素圧の降下量から算出した。実験のために用意された水素化物を格子定数と共に表 1 にまとめた。磁化測定は振動試料型磁力計 (VSM, 広島大学に設置) を用い、温度  $4.2K$ ,  $60kOe$  までの印加磁場で行われた。核磁気共鳴 (NMR) の測定は、自動化された零磁場 NMR 装置 (呉高専に設置) を用いて、スピンエコー法により温度  $4.2K$  にて行われた。

## 3. 実験結果および考察

### 3-1 水素吸収特性

図 2 は  $GdFe_2$  の  $225^\circ C$ ,  $250^\circ C$ ,  $275^\circ C$  各温度における水素吸収曲線 (水素圧 vs. 水素吸収量) を示す。各温度での水素吸収平衡圧は、 $225^\circ C$  で  $0.009$  気圧、 $250^\circ C$  で  $0.03$  気圧、 $275^\circ C$  で  $0.039$  気圧であり、これらのデータから判断して、室温での平衡圧

表 1 試料と格子定数

試料名	格子定数 (Å)
$GdFe_2$	7.46
$GdFe_2H_{0.76}$	7.87
$GdFe_2H_{1.41}$	7.82
$GdFe_2H_{2.34}$	7.88
$GdFe_2H_{2.60}$	7.99

はかなり低い位置にくるものと思われる。従って、大気中にて行われた磁化測定および核磁気共鳴の測定において、試料内からの水素放出の心配はないものと考えられる。また、水素吸収・放出の難易度の目安となる水素吸収におけるエンタルピー変化 ( $\Delta H$ ) は、水素吸収平衡圧と温度の逆数との関係より算出することができ、 $GdFe_2 - H$  の場合  $\Delta H = -6.6 kcal/mol H_2$  となった。

図 3 は測定に用いられた母体試料  $GdFe_2$  とこの水素化物  $GdFe_2H_y$  についての X 線回折パターンを示す。水素吸収量 ( $y$ ) が  $0.76$  と  $1.41$  の水素化物については母体と水素化物の混合相 (図 2 における平衡圧の領域) に、 $y$  が  $2.34$  と  $2.60$  の場合にはほぼ水素化物のみの単一相になっていることが分かる。また、水素化物相は母体と同じ C15 型 cubic - Laves 相構造を維持しており、回折パターンからも分かる通り、

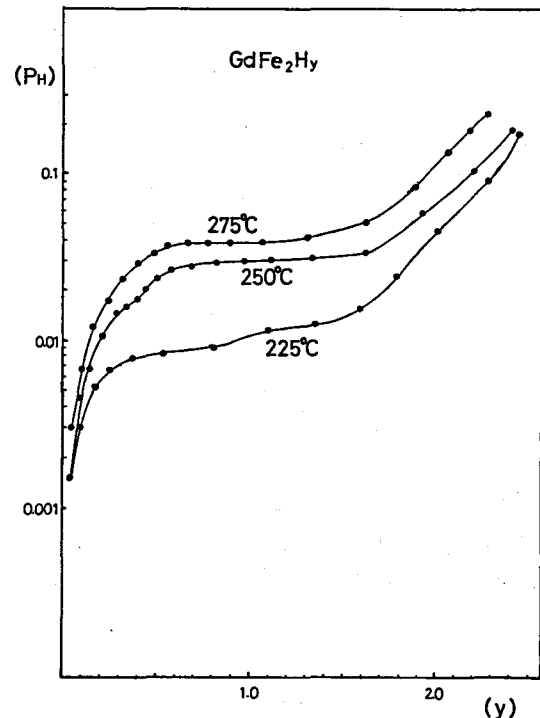


図 2  $GdFe_2$  の水素吸収曲線

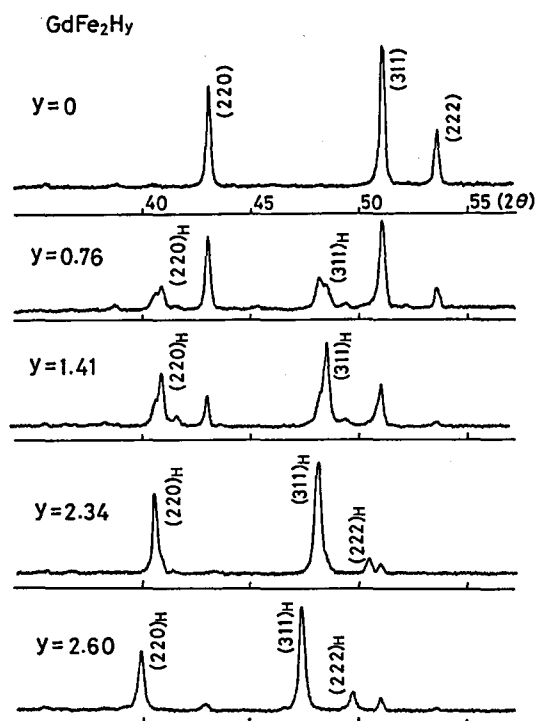


図3 X線回折パターン

水素化による格子の歪みはほとんど見られない。なお、水素吸収に伴う格子膨張は約5~7%である。

### 3-2 磁気的特性

図4はGdFe<sub>2</sub>と水素化物GdFe<sub>2</sub>H<sub>y</sub>(y=2.34)における4.2Kでの磁化(M)―磁場(H)曲線を示す。この観測結果より、母体および水素化物の飽和磁化( $\mu_s$ )の値が評価でき、この値を基にGdFe<sub>2</sub>のFeモーメント( $\mu_{Fe}$ )への水素吸収の影響が議論できる。母体GdFe<sub>2</sub>においてGdモーメントとFeモーメントは反平行の磁気的配列をしていることが分かっている。水素化物においてもこの磁気配列は維持されているものとする。また、緒言でも述べたように、Gdモーメントの値( $\mu_{Gd}$ )は化合物中でも金属中でもほとんど変わらないことより、 $\mu_{Gd}=7\mu_B$ とする。水素化物においても、(5s)<sup>2</sup>(5p)<sup>6</sup>電子殻による4f電子の保護が十分な効力をもっているものとして、母体と同様に $\mu_{Gd}=7\mu_B$ とする。

以上の仮定に基づいた $\mu_{Fe}$ の計算結果を表2に示すが、明らかに水素化によりFeモーメントが増加しており、この傾向は他のR-Fe系水素化物の場合と一致している。このFeモーメントの増加は、Buschowらが解釈したように<sup>4)</sup>、水素化に伴ってFe原子の3dバンドから水素原子への電子移動により、3dバンド内のフェルミ準位が下がり、その結果、upスピン占有数とdownスピン占有数の差が増大したためと考え

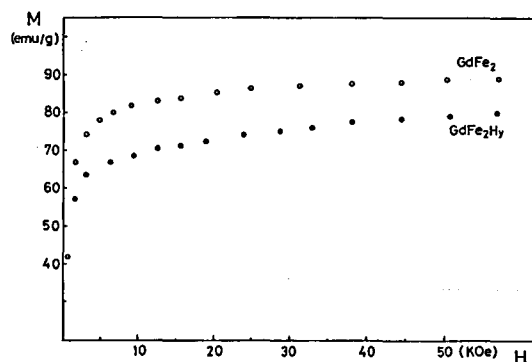


図4 磁化(M) - 磁場(H) 曲線

表2 磁気的諸量

	YFe <sub>2</sub>	GdFe <sub>2</sub>	GdFe <sub>2</sub> H <sub>y</sub>
$\mu_s$ ( $\mu_B$ /F.U.)	2.90	3.76	3.47
$\mu_{Fe}$ ( $\mu_B$ /Fe)	1.45	1.62	1.77
$H_{hf}(Fe)$ (kOe)	218*	231	250
$H_{hf}(Gd)$ (kOe)	-223	435	577
$H_{hf}(Fe)/\mu_{Fe}$	150	143	141

\* Guimaraes らのデータ<sup>5)</sup>

ることができる。

77Kで行われたメスバウアー効果の測定結果より決定された母体および水素化物内での<sup>57</sup>Fe核の内部磁場( $H_{hf}(Fe)$ )の値を表2に示す。<sup>57</sup>Fe核の内部磁場とFeモーメントとの比の値( $H_{hf}(Fe)/\mu_{Fe}$ )が母体と水素化物ではほぼ同じになっていることが分かる。参考までに表2にYFe<sub>2</sub>の関係諸量も示したが、この場合も $H_{hf}(Fe)/\mu_{Fe}$ はほぼ同じ値を示している。希土類-Fe系化合物においては、<sup>57</sup>Fe核の内部磁場はほとんどFeモーメントで支配されており、Gd-4fモーメントからの寄与分はかなり小さいものと考えられる。

図5はGdFe<sub>2</sub>および水素化物GdFe<sub>2</sub>H<sub>y</sub>(y=2.34)において観測されたGd核の核磁気共鳴シグナルを示す。母体GdFe<sub>2</sub>の場合、57MHzと74MHzの位置に出現している2本のピークはそれぞれ<sup>155</sup>Gd核と<sup>157</sup>Gd核からの共鳴シグナルである。水素化物の場合、75MHzのピークが<sup>155</sup>Gd核に、99MHzのピークが<sup>157</sup>Gd核にそれぞれ対応していると考えられ、水素吸収によってGd核の共鳴周波数は増加していることが分かる。なお、水素化物のシグナルはかなりブロードしているが、これは水素化物内の水素濃度の不均一による磁気的な歪みが原因であると思われる。共鳴周波数より算出されたGd核の内部磁場( $H_{hf}(Gd)$ )を表

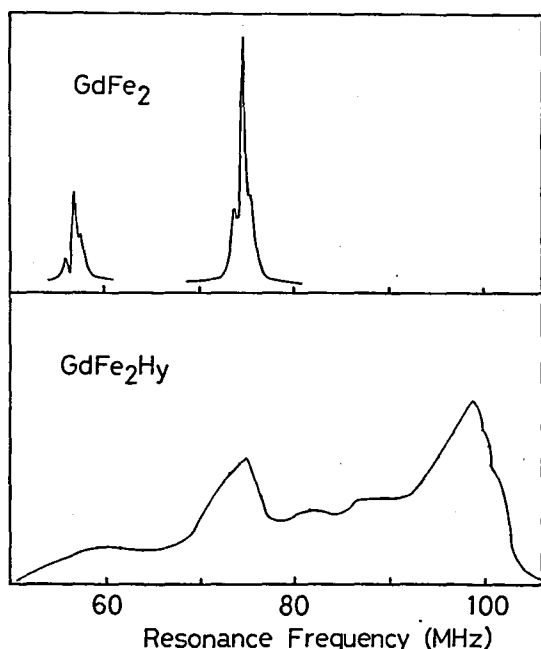


図5 Gd核の核磁気共鳴シグナル

2に示すが、水素吸収によるGd核の内部磁場の増加率は約1.3倍となっており、この変化は水素吸収によるFeモーメントの増加率(約1.1倍)だけでは単純に説明できない。

一般に、Gd核の内部( $H_{hf}(Gd)$ )を主な寄与分に分けて表現すると、以下の式で与えられる。

$$H_{hf}(Gd) = H_{4f} + H_{cf} + H_{cd} \quad (1)$$

ここで、 $H_{4f}$ はGdモーメントに起因する寄与分(core polarization)、 $H_{cf}$ はGdモーメントにより誘発される5d, 6s伝導電子の分極、 $H_{cd}$ はFeモーメントにより誘発される5d, 6s伝導電子の分極である。先にも述べたように、水素吸収によるGdモーメントの変化がほとんどないものとすれば、 $H_{4f}$ と $H_{cf}$ の変化分はほとんど無視できる。従って、水素吸収によるGd核の内部磁場の増加は主として $H_{cd}$ の増加によるものと考えられる。基本的に、 $H_{cd}$ はFeモーメントに比例していると仮定できるので、 $H_{cd} = A \cdot \mu_{Fe}$ と表現できる。ここで、Aはカップリング定数と

呼ばれ、Feモーメントと5d, 6s伝導電子との間の相互作用の大きさの目安を与える。そこで、Gd核の内部磁場の増加がFeモーメントの増加だけで説明できないとすれば、水素吸収によるカップリング定数の変化も考慮する必要がある。ただし、今回はデータ不足のためこれ以上の議論は控えたい。

ただ、GdFe<sub>2</sub>の磁性への水素吸収の影響については、以下に示すように、Gd磁性とFe磁性とでは非常に対照的であることを特筆しておきたい。

- (1) Fe核の内部磁場 → 伝導電子の分極も含めて、主としてFeモーメントで決定される。
- (2) Gd核の内部磁場 → Gdモーメントのみならず、Feモーメントの影響が強く及んでいる。

#### 4. 結言

今回、議論を進める中で、以下の点を仮定とした。

- (1) 水素吸収による、またこれに伴う格子膨張によるバンド構造の変化を考慮していない。
- (2) Gdモーメントを常に一定とした。
- (3) 水素化物においてもGdモーメントとFeモーメントの磁気配列を反平行とした。

今後、これらの仮定を根拠あるものにしていく(もしくは変更する)必要があるが、当面は、Gd核の核磁気共鳴の測定データおよびメスバウアー効果の測定データを蓄積して、Gd核の内部磁場への寄与分 $H_{4f}$ ,  $H_{cf}$ ,  $H_{cd}$ を分離評価していく予定である。また、 $H_{cd}$ の要因であるFeモーメントと5d, 6s伝導電子との相互作用の議論も深めていきたい。

#### 参考文献

- 1) K. H. J. Buschow and P. F. de Chatel: Pure & Appl. Chem., 52 (1979) 135.
- 2) E. Burzo: JOURNAL DE PHYSIQUE, n° 5 Tome40 (1979) C5-184.
- 3) K. Tomala, G. Czjzek, J. Fink and H. Schmidt: Solid State Commun., 24 (1977) 857.
- 4) K. H. J. Buschow and A. M. van Diepen: Solid State Commun., 19 (1976) 79.
- 5) A. P. Guimaraes and D. St. P. Bunbary: J. Phys. F Metal Phys., 3 (1973) 885.