

Gd(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>H<sub>y</sub>における<sup>59</sup>Co核の内部磁場

藤原勝幸\* 笠松義隆\*\*

<sup>59</sup>Co hyperfine field in Gd(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>H<sub>y</sub>

FUJIWARA Katsuyuki and KASAMATSU Yoshitaka

In the intermetallic compound Gd(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>, the change in the <sup>59</sup>Co hyperfine field upon hydrogen absorption has been investigated by means of NMR measurement. In the NMR spectra of Gd(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>H<sub>y</sub>, many peaks which seem to be attributed to Gd atoms and Co atoms were observed. The appearance of many peaks are analyzed using a local environment effect and the change of Co moment upon hydrogen absorption are estimated. In conclusion, it was found that there are several types of <sup>59</sup>Co hyperfine fields in Gd(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>-hydrides.

キーワード: Gd(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>, 水素化物, NMR測定, 内部磁場

## 1. 緒言

C15型 cubic-Laves 相の結晶構造をもつ希土類—遷移金属間化合物の中で, GdCo<sub>2</sub> と GdFe<sub>2</sub> との間の磁気的な振る舞いの違いは大変興味深いものがあり, よく対比して議論されている. いずれも, その磁気配列はフェリ磁性であり, 遷移金属原子 (Co, Fe) の磁気モーメントの向きは Gd モーメントとは反平行になっている. GdCo<sub>2</sub> におけるキュリー温度(T<sub>C</sub>)と Co モーメント(μ<sub>T</sub>)はそれぞれ 404K と 1.05 μ<sub>B</sub> であるのに対して, GdFe<sub>2</sub> においては T<sub>C</sub> = 785K, μ<sub>T</sub> = 1.62 μ<sub>B</sub> となっている. また, GdCo<sub>2</sub> における Gd—Co 間の磁気的結合は, GdFe<sub>2</sub> における Gd—Fe 間の結合より強いと言われている<sup>1)</sup>. さらに, R(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>(R: 希土類原子)において, Co モーメントの x 成分依存性は Fe モーメントのそれと比較して大きく異なった振る舞いを示す<sup>2)</sup>. つまり, Co モーメントは最隣接の Fe モーメントの影響を受けやすく, Co モーメント形成に関する磁気的相互作用は短範囲的(short-range)であると言われている.

金属間化合物の水素化物の磁性に関する多くの報告においても, Co 系化合物と Fe 系化合物それぞれの磁性への水素吸収の影響は大きく異なる傾向を示している. 水素原子と遷移金属原子(Co, Fe)の 3d バンドとの間の電子移動(electron transfer)が 3d バンド

の占有電子数を変化させ, その結果, 3d バンドに基づいたモーメントが変化すると解釈されており, Co モーメントの場合は減少, Fe モーメントの場合は増加することが分かっている.

GdCo<sub>2</sub> および GdFe<sub>2</sub> の磁性への水素吸収の影響については既に報告済みであるが<sup>3,4)</sup>, GdCo<sub>2</sub> の場合, 水素吸収の影響により飽和磁化の値は増加し, <sup>59</sup>Co 核の内部磁場は減少している. これらの変化は基本的には水素原子から Co—3d バンドへの電子移動に基づいた Co モーメントの減少によって説明できている. 一方, GdFe<sub>2</sub> の場合, 飽和磁化の値は減少し, <sup>57</sup>Fe 核と Gd 核の内部磁場はいずれも増加しており, これらの変化は Fe—3d バンドから水素原子への電子移動に基づいた Fe モーメントの増加で説明できた.

擬二元系化合物 Gd(Fe—Co)<sub>2</sub> の磁性を議論する場合, Fe モーメントと Co モーメントの振る舞いが混在するため, 単に磁化測定のマクロなデータだけでは個々のモーメントの寄与を調べるには不十分である. また, 水素吸収の影響についても, Fe モーメントと Co モーメントそれぞれの変化が平均化されてしまい詳細な議論ができない. そこで, <sup>57</sup>Fe 核のメスバウアー効果の測定および <sup>59</sup>Co 核の核磁気共鳴の測定を併せ行うことにより, 水素吸収の影響を含め, Fe 磁性と Co 磁性それぞれ個々の振る舞いは勿論のこと, 磁性原子間の相互作用についても明らかにすることができる.

今回, Gd(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub> およびこの水素化物に対して, Co 核の核磁気共鳴の測定を行ったので, これらの結果より Co 核の内部磁場の値を算出し, Fe モーメント

\* 一般科教授

\*\* 呉工業高等専門学校教授

原稿受付 2003 年 5 月 20 日

および Co モーメント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, Co) をアルゴン雰囲気中で高周波溶解して得た。また、得られた試料の結晶構造を均一化するために、真空中にて約 1 週間、900°C での熱処理を行った。粉末 X 線回折により分析した結果を図 1 に示すが、熱処理後の試料は C 1 5 型 cubic-Laves 相構造の単一相であることが確認できた。

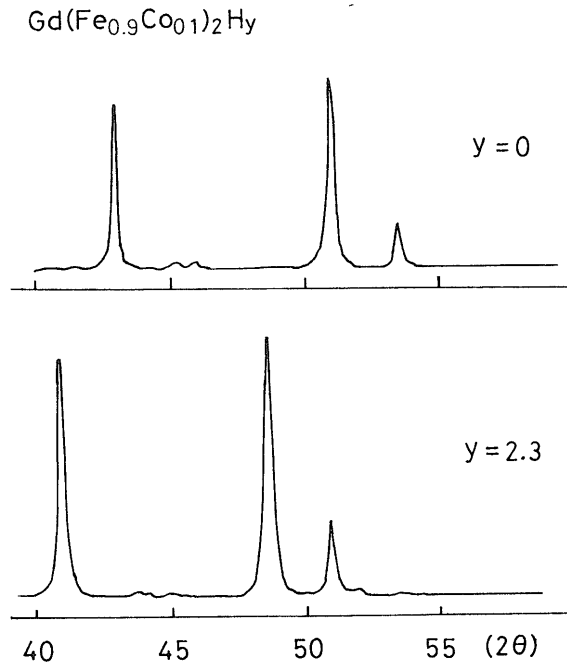


図 1 X線回折パターン

水素化物の作成は自作の水素化装置(長野高専に設置)を用いて行い、活性化処理を施した後、母体試料に予定した量の水素を吸収させた。水素化の詳細な手順については長野工業高等専門学校紀要の第 35 号に述べられている<sup>4)</sup>。なお、試料の水素吸収量はサンプルホルダー内の水素圧の低下量から算出し、実験のために用意された水素化物は  $Gd(Fe_{0.9}Co_{0.1})_2H_{2.3}$  であった。

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 に  $Gd(Fe_{0.9}Co_{0.1})_2$  の 200°C と 225°C における水素吸収曲線(水素圧 vs. 水素吸収量)を示す。この図からも分かるように、各温度での水素吸収平衡圧( $P_H$ )は 200°C で 0.006 気圧、225°C で 0.015 気圧であった。また、水素吸収におけるエンタルピー変化( $\Delta H$ )は -7.6 (kcal/mol  $H_2$ )となった。

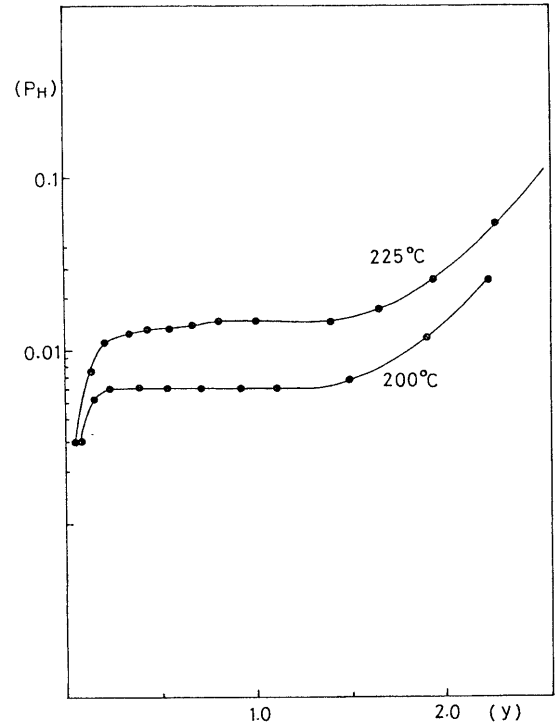


図 2  $Gd(Fe_{0.9}Co_{0.1})_2$  の水素吸収曲線

参考までに、他の Co 成分の試料における  $P_H$  と  $\Delta H$  を表 1 に示す。Co 成分が増加するに伴い、各温度において水素吸収平衡圧は上昇していることが分かる。このことより、Co 原子の水素原子との親和力は Fe 原子の場合と比べて低いものと考えられる。

表 1 熱力学的諸量

試料	$P_H$ (atm)		$\Delta H$ (kcal/mol $H_2$ )
	200°C	225°C	
GdFe <sub>2</sub>	—	0.009	-6.6
Gd(Fe <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> ) <sub>2</sub>	0.006	0.015	-7.6
Gd(Fe <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> ) <sub>2</sub>	0.011	0.024	-12.2
Gd(Fe <sub>0.7</sub> Co <sub>0.3</sub> ) <sub>2</sub>	0.013	0.038	-21.0

準備された水素化物の結晶構造は、図 1 に示すように母体試料と同様の C 1 5 型 cubic-Laves 相構造を維持した単一相になっていることが分かる。また、水素

化による格子歪みは見られない。なお、母体試料および水素化物の格子定数は、それぞれ 7.39 Å と 7.73 Å であり、水素吸収による格子膨張は約 4.6%であった。

### 3-2 磁気的特性

図3は Gd(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub> およびこの水素化物 Gd(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2.3</sub> において観測された 4.2 K での核磁気共鳴シグナルを示す。

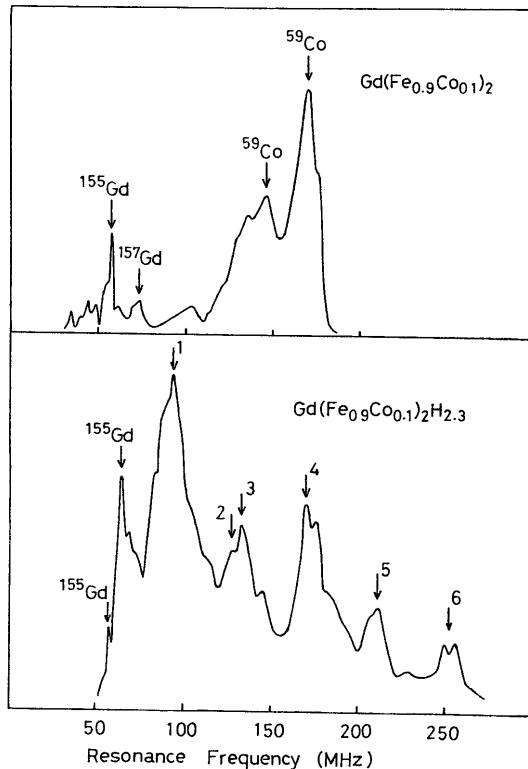


図3 核磁気共鳴シグナル

母体 Gd(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub> においては4本のピークが観測されているが、このうち 57MHz と 73MHz 付近に出現しているピークは <sup>155</sup>Gd 核と <sup>157</sup>Gd 核からの共鳴シグナルと考えられる。このことは既に報告済みである GdFe<sub>2</sub> における Gd 核の核磁気共鳴の観測結果より判断した<sup>4)</sup>。一方、146MHz と 169MHz 付近に出現している2本のピークについては、いずれも Co 核からの共鳴シグナルと考えられる。C15型 cubic-Laves 相構造における Co 原子の結晶学的なサイトは1つであり、磁化容易軸の方向が <100> であるとすれば、すべての Co 原子は磁氣的に等価となり、共鳴シグナルの出現は1本となる。また、磁化容易軸の方向が <110> であるとすれば、磁氣的に異なる2種類の Co サイトが占有比 1:1 で存在し、その結果2本の共鳴シグナルの出現(強度比 1:1)が可能となる。最後に、磁化容易軸の方向が <111> の場合、やはり2種類の磁氣的な Co

サイトが存在し、2本の共鳴シグナルの出現(強度比 3:1)が可能となる。従って、母体試料の場合、146MHz と 169MHz での2本のピークの出現およびその強度比(1:2)から判断して、磁化容易軸の方向が <111> である可能性が高い。

次に、水素化物 Gd(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2.3</sub> の共鳴スペクトルの場合、図3に示されているように多くのピークが観測されているが、基本的には Gd 核と Co 核に基づいたものと思われる。まず、58MHz と 65MHz のピークはいずれも <sup>155</sup>Gd 核からの共鳴シグナルであり、前者は水素吸収の影響を受けていない Gd 核のもの、後者は影響を受け前者のピーク位置(58MHz)からシフトしたものと考えられる。つまり、Gd 核の内部磁場が水素吸収により 449kOe から 503kOe へと増加している。一般に、Gd 核の内部磁場には Fe モーメントにより誘発される伝導電子の分極による寄与分が含まれるが、水素化に伴う Fe モーメントの変化がこの寄与分に影響を与え、その結果 Gd 核の内部磁場が変化したものと解釈できる。残りのピーク(番号1~6)については、いずれも <sup>59</sup>Co 核からの共鳴シグナルと考えられるが、これら複数のピークの出現は、水素化物内において磁氣的環境の異なるいくつかの Co 核が存在することを意味している。これらの複数のピークについて、ある程度の仮定を含みながら、以下のように解釈してみた。

水素化物 Gd(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>H<sub>y</sub> 内には、水素化により磁気モーメントが変化した Co 原子および Fe 原子 (Co(H), Fe(H) と表記) と水素化の影響を受けていない Co 原子および Fe 原子 (Co(P), Fe(P) と表記) が混在していると仮定する。核磁気共鳴の着目核として Co(H) と Co(P) の2つを考え、更に、それぞれの着目 Co 核が最隣接位置(6個)でどのような原子に囲まれるかを考慮して、番号1~6の各ピークについて表2のように整理した。

表2 ピーク位置と対応する着目 Co 核

番号	ピーク位置(MHz)	着目核	最隣接原子
1	94	<sup>59</sup> Co(H)	Fe(H), Co(H)
2	128	<sup>59</sup> Co(P)	Fe(H), Co(H)
3	134	<sup>59</sup> Co(H)	Fe(P), Co(P)
4	169	<sup>59</sup> Co(P)	Fe(P), Co(P)
5	212	単体 Co	—
6	250 付近	未解明	—

212MHz 付近のピークについては、Gd(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub> を水素化した際に、C15型 cubic-Laves 相より分離された Co 核に対応したものと考えられる。実際、この周波数は単体 Co のものと一致している。なお、250MHz

付近のピークについては、何らかの磁気的環境をもつ Co 核に対応するものと思われるが、今回は解明できなかった。

一般に、Co 核の内部磁場( $H_{\text{hf}}(\text{Co})$ )は主な寄与に分けて表現すると、以下の式で与えられる。

$$H_{\text{hf}}(\text{Co}) = H_{\text{cp}} + H_{\text{nn}} + H_{\text{Gd}} \quad (1)$$

ここで、 $H_{\text{cp}}$ は着目核である Co 原子の磁気モーメント( $\mu_{\text{Co}}$ )に起因する寄与分(core polarization)であり、Co モーメントに比例している( $H_{\text{cp}} = a \mu_{\text{Co}}$ )。  $H_{\text{nn}}$ は着目核の最隣接原子(Fe と Co, 計 6 個で構成)のモーメント( $\mu_{\text{nn}}$ )により誘発される伝導電子の分極によるもの( $H_{\text{nn}} = b \mu_{\text{nn}}$ )である。  $H_{\text{Gd}}$ は隣接する Gd 原子からの寄与分(transferred hyperfine)であり、今回の議論においては、 $\text{GdCo}_2$ に関する研究で報告された値( $H_{\text{Gd}} = 33\text{kOe}$ )を用いた<sup>5)</sup>。  $\text{Gd}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2$ およびこの水素化物の場合については、Fe と Co の成分比を考慮して、(1)式を具体的に以下のように書き改めることができる。

$$H_{\text{hf}}(\text{Co}) = a \mu_{\text{Co}} + b (0.9 \mu_{\text{Fe}} + 0.1 \mu_{\text{Co}}) + 33 \quad (2)$$

<sup>59</sup>Co 核の NMR シグナルの観測結果を基に、上記(2)式を用いて、カップリング定数  $a$ ,  $b$  および水素化物における Co モーメントの値を算出してみる。ただし、(2)式の扱いを簡単にするために、以下のような近似およびデータを用いた。

(1) 本来、カップリング定数  $a$ ,  $b$  の値は母体と水素化物とは異なると思われるが、ここでは同じとして扱った。

(2) Co 成分(10%)が少ないため、着目 Co 核の最隣接原子(6 個)をすべて Fe 原子とした。従って、(2)式は以下の形で扱える。

$$H_{\text{hf}}(\text{Co}) = a \mu_{\text{Co}} + b \mu_{\text{Fe}} + 33 \quad (3)$$

(3) 母体内での Co モーメントおよび Fe モーメントの値として、Burzo 氏のデータ( $\mu_{\text{Fe}} = 1.71 \mu_{\text{B}}$ ,  $\mu_{\text{Co}} = 1.79 \mu_{\text{B}}$ )を用いた<sup>2)</sup>。

(4) 水素化物内での水素化の影響を受けた Fe モーメントの値として、前回報告した  $\text{GdFe}_2\text{H}_y$  における結果( $\mu_{\text{Fe}} = 1.77 \mu_{\text{B}}$ )より予測したものを

用いた<sup>4)</sup>。

計算の結果、 $a = -351\text{kOe}/\mu_{\text{B}}$ ,  $b = 250\text{kOe}/\mu_{\text{B}}$  となった。また、水素化の影響を受けた Co モーメントの値は  $1.69 \mu_{\text{B}}$  となり、母体での値( $1.79 \mu_{\text{B}}$ )に比べて明らかに減少していることが分かる。

結果的に、 $\text{Gd}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2$  の場合、水素吸収の影響で Fe モーメントが増加し Co モーメントが減少するため、水素化に伴う磁化の変化を議論するにあたり、両モーメントの変化は互いに相殺する形になる。また、水素化の影響を受けない Fe モーメントと Co モーメントも混在する可能性があるため、水素化物の磁化の議論においては慎重な対応が必要かと思われる。

#### 4. 結言

本研究では、 $\text{Gd}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{H}_y$  において、磁気的環境の異なるいくつかの Co 核が存在することが分かった。しかし、核磁気共鳴の測定データだけで Co 核の内部磁場の議論を進めてきたために、いくつかの仮定および予測に頼らざるを得ない部分があった。今後、水素化物に対してメスバウアー効果の測定および磁化測定を実施し、Fe モーメントと Co モーメントの値を把握した上で、NMR 共鳴シグナルに見られる多くのピークに対して、より根拠ある解釈をしていく予定である。

#### 参 考 文 献

- 1) J. A. Cannon, J. I. Budnick, T. J. Burch, K. Raj and I. Wang: J. Magn. & Magn. Mater., 3 (1976) 255.
- 2) E. Burzo: JOURNAL DE PHYSIQUE, n° 5 Tome 40 (1979) C5-184.
- 3) K. Fujiwara, K. Ichinose and A. Tsujimura: J. Phys. Soc. Japan, 56 (1987) 2149.
- 4) 藤原勝幸, 笠松義隆:  $\text{GdFe}_2$  の磁性への水素吸収の影響, 長野工業高等専門学校紀要, 第 35 号, (2001) 81.
- 5) S. Hirose, T. Tsuchida and Y. Nakamura: J. Phys. Soc. Japan, 47 (1979) 804.