

強磁性希土類化合物 GdZn および GdCd 中の不純物の超微細磁場*

笠松義隆**

呉工業高等専門学校

Hyperfine Fields at Impurity Nuclei in Ferromagnetic Rare Earth Compounds GdZn and GdCd

Yoshitaka KASAMATSU

Kure National College of Technology Hiroshima 737, Japan

要 旨

強磁性体中の原子核の位置には、周囲の電子により数百 kOe から数千 kOe に及ぶ超微細磁場とよばれる強い磁場がつけられている。核磁気共鳴 (NMR)、メスパワー効果等の方法でこの磁場を測定することにより、核の周囲の電子状態についての情報を得ることができるので、超微細磁場の研究は、磁性体の物性を調べる有力な手段の1つとなっている。強磁性遷移金属 Fe, Co, Ni 母体に数% 溶融させた不純物の核の超微細磁場 H_{hf} は、多くの研究者によって周期律表のほとんどすべての元素について測定され、原子番号による H_{hf} の系統的変化が得られている。これらの結果は、電子構造を解明する理論的方法の発展とあいまって、超微細磁場の機構や強磁性希薄合金の母体および不純物の電子状態についての貴重な知見を与えた。もう1つの強磁性金属である希土類金属母体では、Gd 中の遷移元素および希土類元素不純物の H_{hf} の系統的な研究が行われているが、他の不純物元素の H_{hf} については、Fe, Ni 母体の場合ほど実験データが蓄積されていない。これは、主に大部分の不純物元素の希土類金属母体への溶解度が極めて小さいという実験上の制約によるものである。

本研究は、希土類金属の代わりに希土類金属間化合物 GdZn および GdCd を母体として用い、種々の元素の不純物について NMR により核位置の超微細磁場を測定し、希土類金属的な母体の場合の H_{hf} の系統的変化の特徴を調べることを目的としている。GdZn および GdCd は立方晶 CsCl 型構造をもち、キュリー点がそれぞれ 269 K および 268 K の強磁性体である。これらの化合物は、(a) NMR 測定に十分な量の不純物を Zn (Cd) 位置、または Gd 位置に含むことができる、(b) 磁気異方性が小さいため NMR 信号が強く、測定が容易である、(c) 異方的超微細相互作用や核四重極相互作用が存在せず、実験結果の解析および解釈が容易である等の母体としての利点をもっている。

GdZn、GdCd を母体とした可能な限りの元素の不純物を含む試料を作成し、NMR 測定を行った

広島大学総合科学部紀要Ⅳ理系編、第20巻 (1994)

*広島大学審査学位論文

口頭発表日 1994年2月15日、学位取得年月日 1994年3月2日

**現在の所属 広島県呉市阿賀南 2-2-11 呉工業高等専門学校

結果、非遷移元素17、遷移元素12および希土類元素 6 の不純物の核について H_{hf} を測定することができた。測定周波数は ^{205}Tl NMR の2400 MHz に及び、このため、新たに GHz 領域用の NMR 分光器を作製した。得られた結果をつぎに述べる。

(1) GdZn および GdCd 母体の超微細磁場

まず、母体 GdZn、GdCd の超微細磁場の特徴を調べる目的で、 $^{155,157}\text{Gd}$, ^{67}Zn , $^{111,113}\text{Cd}$ NMR 周波数およびそれらの外部磁場依存性を測定し、それぞれの核の H_{hf} の大きさを求めるとともに、それらの符号がいずれも負（磁化と反対方向）であることを決定した。Gd 核の H_{hf} は GdZn および GdCd 中ではほぼ等しく、両化合物が類似の電子構造をもつことが示唆された。また、Gd 原子の一部を非磁性 La 原子で置換した $\text{Gd}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Cd}$ 中の CdNMR を観測し、NMR スペクトルが主共鳴線の低周波数側に弱い satellite 線をもつこと、これが最隣接 Gd 位置に 1 個の La をもつ Cd 核の NMR であることを示した。主共鳴線と satellite 線の周波数の差から、Cd 核の H_{hf} の 86% が最隣接 Gd スピンによって誘起されていること、GdZn および GdCd 中の Zn (Cd) 位置の H_{hf} が主に局所的な環境によって支配されていることを結論した。

(2) 非遷移元素不純物の超微細磁場

非遷移元素 (sp) 不純物の H_{hf} は、GdCd 中よりも GdZn 中で数%程度大きい。 H_{hf} の圧力依存性の測定結果から、これが Zn および Cd 位置の原子胞体積の差による体積効果であることを明らかにした。また、 ^{115}In , ^{121}Sb および ^{209}Bi NMR 周波数の磁場依存性から、sp 不純物の H_{hf} の符号が負であることを示した。4 sp、5 sp 不純物核の H_{hf} は、不純物原子の価電子数 Z_i (Cu: $Z_i = 1$, As: $Z_i = 5$) の増加とともに $Z_i = 2$ で負の極大値を示した後、減少する。また 6 sp 不純物では、 H_{hf} はこれよりも少し早く減少し始める。sp 不純物核の H_{hf} は、不純物の s 的伝導電子 (s 価電子) のスピン分極によるフェルミ接触磁場であると考えられる。不純物の自由原子状態での 1 個の ns 価電子がつくる超微細磁場 H_{ns} を用いると、このスピン分極の大きさは $p_e = H_{hf}/H_{ns}$ と表される。各 sp 不純物とも、 Z_i が 1 から 5 まで増加するとき、 p_e は -0.05 から -0.02 まで単調に減少することを見いだした。この解析において、 H_{ns} として Fermi-Segre-Goudsmit の式に基づく Campbell の計算値と、原子核位置のスピン密度の計算に基づく Watson-Bennett の値を用いた。4 sp および 5 sp 原子についての両者の H_{ns} 値にはかなりの差があるが、しかし、得られた結果から、sp 原子では Watson-Bennett の値がより妥当であることを示唆した。

Fe, Ni 母体の sp 不純物核の H_{hf} は、 Z_i とともに $Z_i = 4$ 付近でその符号が負から正に変わる。この系統的变化は、金森、赤井等によって不純物の s 価電子状態と母体の 3 d 電子状態の混成に起因するものとして説明された。希土類金属では、磁性 4 f 電子はイオン内に局在しており、磁氣的相互作用は 5 d 伝導電子を媒介として行われると考えられている。GdZn (Cd) 中の sp 不純物の H_{hf} は、母体の 4 f 電子によって分極した 5 d 電子と不純物の s 価電子状態の混成を考えることにより、Fe, Ni 母体の場合と同様に、定性的に説明できる。すなわち、5 d と s 軌道の混成により形成された結合状態と反結合状態は、それぞれ H_{hf} に負および正の寄与を与える。 Z_i が小さく不純物ポテンシャルが浅い場合には、結合状態の寄与が大きく、 H_{hf} は負になる。 Z_i が増して不純物ポテンシャルが深くなるとともに、反結合状態がエネルギーの低い方に移動して H_{hf} への正の寄与が増加し、 H_{hf} の負の値は減少する。このモデルによれば、 H_{hf} の体積効果および圧力依存性も格子間距離の変化による反結合状態の移動に起因するものとして説明できる。

(3) 3 d 遷移元素不純物の超微細磁場

3 d 不純物の H_{hf} は、3 d 周期のはじめ (Sc) と終り (Ni) の付近では負であり、sp 不純物の H_{hf} と同程度の大きさを示す。しかし、3 d 周期の中央付近ではその傾向から大きくずれ、 H_{hf} は

Mn では正の大きい値をとり、Fe ではほとんど 0 となる。これは Mn、Fe の場合には、s 価電子の分極による磁場 H_{ce} に不純物の局在磁気モーメントによる磁場 H_{loc} が付け加わるためである。3 d 不純物の s 価電子のスピン分極 p_e が Cu での値に等しいと仮定して、各不純物核の H_{ce} を評価し、 H_{loc} を求めた。 H_{loc} は、3 d 周期のはじめと終りの付近でそれぞれ正と負の小さい値を示し、Mn および Fe 不純物で正の大きい値を示す。それらの値から Mn および Fe が約 $3 \mu_B$ および $1 \mu_B$ の磁気モーメントをもつこと、これらの磁気モーメントが母体の Gd 磁気モーメントと反平行に配列していることを結論した。これらの結果は、Gd 中の 3 d 不純物の H_{hf} の傾向とよく一致している。

(4) 4 d, 5 d 遷移元素および希土類元素不純物の超微細磁場

多くの 4 d, 5 d 金属が高融点をもつため、良質な試料の作成が困難であること、4 d, 5 d 周期の中央付近の不純物では予想される NMR 周波数が低いこと等の理由により、4 d (Y, Nb, Rh, Pd) および 5 d (Ta, Ir) の各不純物についてのみ H_{hf} を測定することができた。Gd 中の 4 d, 5 d 不純物の H_{hf} は Brewer-Wehmeier によって測定されており、局在磁気モーメントの存在により 4 d, 5 d 周期の中央付近で H_{loc} が大きい値を示す。GdZn (Cd) 中の H_{loc} は Gd 中よりも幾分小さいが、ほぼ同様の系統的变化を示すことを見いだした。磁気モーメントは 4 d 周期の前半の Nb では正で、後半の Rh および Pd では負であり、3 d 不純物の場合と類似している。

NMR 測定に成功した希土類不純物 (La, Lu, Eu, Nd, Sm) のうち、軌道角運動量 $L = 0$ の La, Lu では sp 不純物同様の伝導電子の分極磁場が主成因であり、Gd, Eu ではこれに 4 f 磁気モーメントによる H_{loc} が付け加わる。 H_{hf} の大きさは数百 kOe であり、sp および d 不純物の H_{hf} と同程度である。 $L \neq 0$ の Nd, Sm の H_{hf} は、GdZn 中でそれぞれ 3.84, 3.59 MOe と他の不純物よりも 1 桁大きい。これらは 4 f 電子の軌道電流による磁場と考えられる。Sm の NMR は、立方晶母体中であるにもかかわらず 4 f 電子の電荷分布による電場勾配のため核四重極分裂を示す。NMR 結果の解析から、Sm がほぼ自由イオンに近い状態にあること、Nd の磁気モーメントが結晶場の影響により自由イオンの値よりもかなり減少していることを結論した。

(5) まとめ

強磁性希土類金属的な母体における超微細磁場の特徴を調べる目的で、GdZn および GdCd 中の不純物の H_{hf} を主に NMR の方法を用いて測定した。sp 元素不純物の H_{hf} は負であり、ほぼ不純物の価電子数の増加とともに減少する。この磁場は、母体のスピン分極した 5 d 軌道と不純物の s 軌道の混成に起因している。d 元素不純物では、これに局在磁気モーメントによる局所磁場が付け加わる。これらの結果は、Fe, Ni 中の不純物の H_{hf} についての金森、赤井等の理論において、3 d 軌道の代わりに 5 d 軌道を考えることにより定性的に説明できる。