

C14型-C15型 Laves相 $(Mg_{1-x}R_x)Co_2$ の NMR と磁性

信州大理 市瀬和義・辻村瑛
長野高専 藤原勝幸

1. 序論

RCo_2 (R: 希土類) はferro 又はferri 磁性を示し、その全てが、Fig. 1 に示すような C15型の結晶構造を示す。一方、 $MgCo_2$ は、ferro 磁性で、C14型の結晶構造をとり、Co については、2a と6hの2つのsiteがある。 RCo_2 の化合物の殆どが、C15型をとるのに対し、 $MgCo_2$ だけがC14型をとるのは、大変興味深い。そこで我々は、このMgを他の希土類で置き換えることにより、結晶構造や磁性がどのように変化するか調べた。

2. 実験

試料は、真空中に引かれた容器の中に入れ、電気炉で、 $1100^\circ C$ で6時間かけて溶かし、これを $800^\circ C$ で約1週間焼鈍した。その粉末のX線回折から計算した格子定数の濃度変化をFig. 2 に示す。 $MgCo_2$ にR原子を入れていくと、xが0.4あたりまではC14型、xが0.75以上でC15型、その中間はC14型とC15型が混合していることが分かった。C14型の格子定数を $(\sqrt{3}a^2c)^{1/3}$ で計算しC15型と並べて見ると、それほど大きな違いはない。更に、C14型の領域の格子定数はあまり変化しない。

NMRの測定は、零磁場のspin echo 法で行い、測定温度は4.2 K である。又、磁化測定は振動法を用いた。

3. 実験結果及び考察

Fig. 3 に、 $(Mg_{1-x}Gd_x)Co_2$ の ^{59}Co 核のNMR の観測結果を示す。低周波側と高周波側に

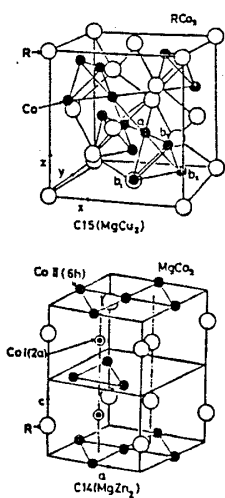


Fig. 1

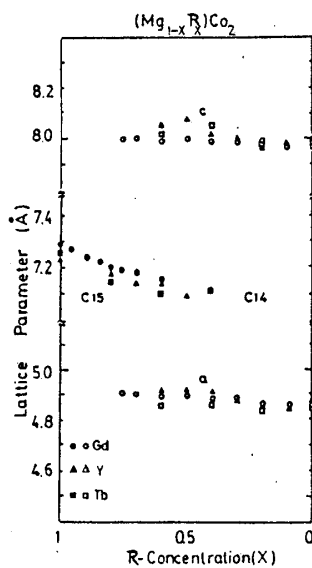


Fig. 2

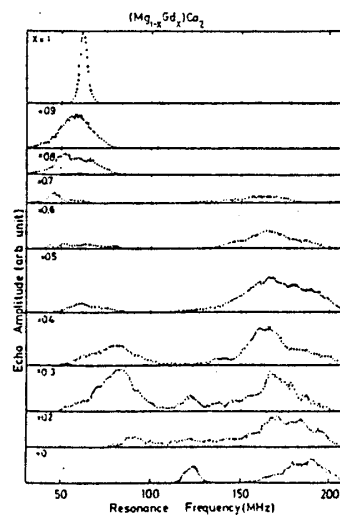


Fig. 3

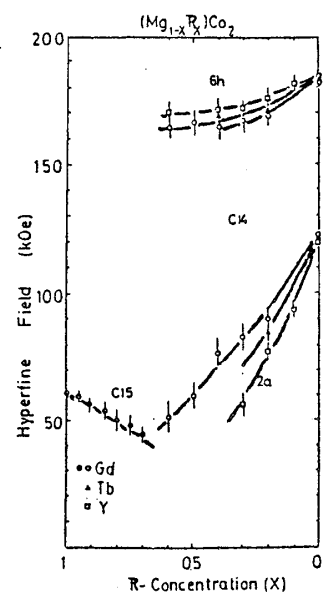


Fig. 4

2つのsignalが観測された。緩和時間やBushow¹⁾のdataとの比較からこれらは⁵⁹Coのものであると考えられる。低周波側のpeakはGdを加えていくと、低周波側にshiftしていき、結晶構造の変わる0.6あたりから、今度は高い方にshiftしていく。高周波側と低周波側のIntensityの比がほぼ、3:1になっていることから、これらのsignalはそれぞれ、Coの6h site及び、2a siteのものと考えられる。これらを更に詳しく調べるため、これらの化合物の温度変化を調べると、6h siteは、BushowのMgCo₂の温度変化の結果ともよく合い、J=7/2のブリルアン関数によくのる。それに比べ2a siteはGdを加えていくと大きく変化する。更に、磁化測定の結果から、これらの試料は、Ferroであり、磁気モーメントやキューリー点は、Gdを加えるに従って減少することが分かった。

TbやYを加えた時も、同様な変化をし、その結果をFig.4に示す。R原子を加えると、R原子の磁気モーメントに応じて、内部磁場は2a siteで大きく減少する。ところが6h siteは、余り変化しない。これは、6h siteは2a siteに比べ、R原子からの距離が遠くnearest neighbor(n.n)の個数も少ないことによると思われる。

この結果を解析する為次の様な仮定をした。

$$H_{hf}(Co) = H_{cp} + H_{n.n} + H_R + H_d + H_L \quad (1)$$
 ここで、第1項はCo原子のcore polarizationによる寄与、第2項はn.nによる寄与であり内部磁場の結合定数をAとすると、この2つの項は、次の様に表現出来る。

$$H_{cp} + H_{n.n} = A \mu_{Co} \quad (2)$$
 更に、第3項はR原子からの寄与の項であり、内部磁場の結合定数をBとすると、R原子の磁気モーメントに比例する。

$$H_R = B \mu_R \quad (3)$$
 又、第4項はdipolar field、第5項はLorentz fieldであり、これらの値はかなり小さいので、無視してもよい。これらから求めたbest fitのparameterをTable Iに示す。これらを用いて計算したものはFig.5の実験値とよく合う。内部磁場結合定数Aは、C15とC14型ではわずかに違うが、Bは6h siteの方が2a siteに比べ小さい。このことより、6h siteはR原子の影響が小さいことが分かる。

Table I.

type	C15	C14	
		6h	2a
$\mu_{Co} (\mu_B)$	1.02	1.93	1.28
$A (kOe/\mu_B)$	-108	-95	-95
$B (kOe/\mu_B)$	7	5	19

以上をまとめると、(Mg_{1-x}Gd_x)Co₂のC14型の領域では、6h siteに比べ2a siteの方が、距離やn.nの数の違いから、R原子の影響を受けやすいことが分かった。更にR原子をそのままにしておき、Coを他のAlやNiで置換すると、6h siteの方がCo原子の影響を受けやすいことが実験により確認されている。

Reference

1) K.H.J Buschow, H.kropp and E.Dormann ; J.Mag.Mag.Mat.23(1981)257