

ホイスラー合金 Co_2FeGa および Co_2CrGa の強磁場 NMR High-field NMR Study of Heusler Alloys, Co_2FeGa and Co_2CrGa

龍谷大理工¹, 東北学院大工², 東北大院工³, 東北大多元研⁴, 東北大金研⁵

¹西原弘訓, ¹古谷泰知, ²鹿又武, ³小林恒誠, ⁴貝沼亮介, ³石田清仁, ⁵小山佳一, ⁵渡辺和雄

H. Nishihara¹, Y. Furutani¹, T. Kanomata², K. Kobayashi³, R. Kainuma⁴, K. Ishida³, K. Koyama⁵, K. Watanabe⁵

¹Faculty of Science and Technology, Ryukoku University, ²Faculty of Engineering, Tohoku Gakuin University,

³Department of Materials Science, Tohoku University, ⁴Institute for Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, ⁵Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

コバルトをベースとするホイスラー合金は、スピンの上向きバンドは金属的で、スピンの下向きバンドでは半導体的であるようなハーフメタルの候補として最近注目されている合金系である。コバルトが 4a 位置を占める C1b 型のホイスラー構造の CoVSb は、理論的にはハーフメタルと予言されたが、我々は NMR の実験により、低温でも Co および V の非磁性サイトがあり、 CoVSb 中の原子秩序はマイクロを見ると非常に乱れていることを明らかにした。その後原子位置の乱れが少ないと期待される Co_2TiGa , Co_2VGa 等のコバルトをベースにした L2₁ 型フルホイスラー合金に対して NMR の実験を行ない、その電子構造、スピン構造をマイクロな立場から明らかにする研究を続けている。Co 基フルホイスラー合金に対する NMR の実験は 1970 年代から行われており、⁵⁹Co の超微細磁場の符号が正であるのが特徴であり、普通磁気モーメントを待った原子の核の超微細磁場は d 電子による内殻 s 電子の分極を通したフェルミ接触相互作用による磁気モーメント $1\mu_B$ あたり -100 kOe であるのと対照的である。この正の超微細磁場の起源は Shinogi が詳しく調べ[1], ⁵⁹Co 位置での超微細磁場が広い温度範囲で磁化に比例していたことから正の超微細磁場の起源は軌道モーメントによる磁場ではなく、s バンドの伝導電子の分極によるものと解釈した。その命題は必ずしも正しくはないと思われ、我々は、強磁場中で磁場誘起モーメントと核スピンの相互作用による共鳴のシフトを調べるといって全く別の観点から正の超微細磁場の起源を調べる研究を続けている。これまで特に Co_2TiGa に対して 4.2K における ⁵⁹Co の磁場掃引 NMR スペクトルの共鳴のピークの周波数を周波数対磁場ダイアグラムとして詳しく調べ、その傾きがフリーな ⁵⁹Co の $\gamma/2\pi=1.0054$ MHz/kOe に対して +0.83% 大きい強磁場でのシフトであると評価し、 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ という化合物の場合[2]の Field-induced-moment nuclear coupling によるシフト 29% の 1/35 であったことより、 Co_2TiGa 中の ⁵⁹Co における正の超微細磁場の起源は、軌道磁気モーメントによるものではないと結論した[3]。今年度は低温強磁性状態における強磁場磁化率を測定し、それとの比較から強磁場における超微細相互作用定数を評価すること、強磁場 NMR の実験を Co_2FeGa および Co_2CrGa に拡張することを計画した。

2. 実験

Co_2TiGa の低温 5K の強磁性状態で調べた磁化過程のデータの全体図および強磁場部分の拡大図を Fig. 1 (a), (b) に示す。磁氣的にソフトで低い磁場でほぼ飽和するが、強磁場部分を拡大すると小さな傾きで増加し強磁場磁化率を 2.28×10^{-6} emu/gOe と評価した。これと前記の Co_2TiGa の低温 5K の強磁性状態における ⁵⁹Co の +0.83% 大きい強磁場でのシフトとから、強磁場にお

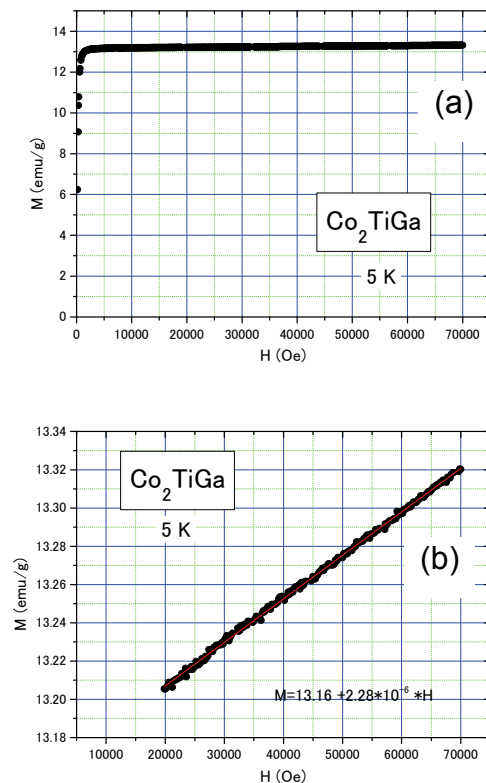


Fig.1. Co_2TiGa の VSM による磁化曲線 (a) 全体図 (b) 強磁場部分拡大図

ける hyperfine coupling constant として、 $+170$ kOe/($1\mu_B$ of Co atom) の大きな値が得られた。 Co_2VGa に対しても同じ解析をするため、低温での強磁性状態で磁化過程を調べたが、この試料の場合強磁場磁化率が非常に小さく VSM での測定が困難であり、SQUID 磁束計 PPMS-5S を用

いて測定を行った。4.5K におけるデータの全体図および強磁場部分の拡大図を Fig. 2 (a), (b) に示す。強磁場における磁化の変化が非常に小さいため、SQUID 磁束計を用いても精度の高い測定は困難であり、結果は、

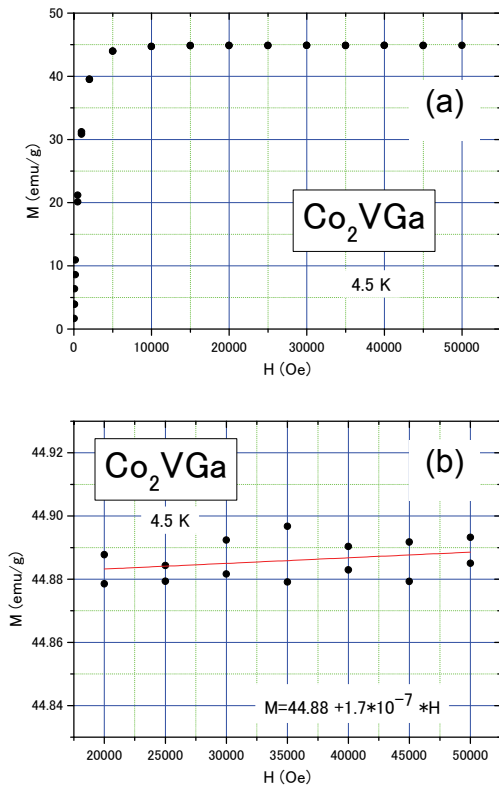


Fig.2. Co₂VGa の SQUID による磁化曲線 (a) 全体図 (b) 強磁場部分拡大図

$+1.7(\pm 0.5) \times 10^{-7}$ emu/gOe であった。これと Co₂VGa の低温 5K の強磁性状態における ⁵⁹Co の +0.83% の強磁場でのシフト +0.67% とから、強磁場における hyperfine coupling constant として

$$+1.9(\pm 0.6) \text{ MOe}/(1 \mu_B \text{ of Co atom})$$

の非常に大きな値が得られた。これらの大きな値は transferred hyperfine field では説明できず、s バンドの伝導電子の分極によるものと結論した。以上のことを基礎として、強磁場 NMR の実験の Co₂CrGa への拡張を行った。Co₂CrGa はキュリー点が約 490K、Co あたりの磁気モーメントが 1.5 μ_B の遍歴電子強磁性体である。低温の強磁性状態で 20T 超伝導磁石を用いて調べた ⁵⁹Co の磁場掃引 NMR スペクトルの例を Fig.3 に示す。Co₂CrGa の場合も結晶の不完全さに起因すると思われるサテライト信号が出ているが、Co₂TiGa、や Co₂VGa の場合よりもかなり強く、Co₂CrGa の場合、原子秩序の乱れが大きいものと考えられる。定量的解析は今後の課題であるが、この特徴は最近の中性子回折の実験結果と一致している。[4] 主たるピークおよびサテライト信号に対する周波数対磁場ダイアグラムを Fig.4 に示す。主たるピークの傾きも正であるが、これは、低い磁場領域

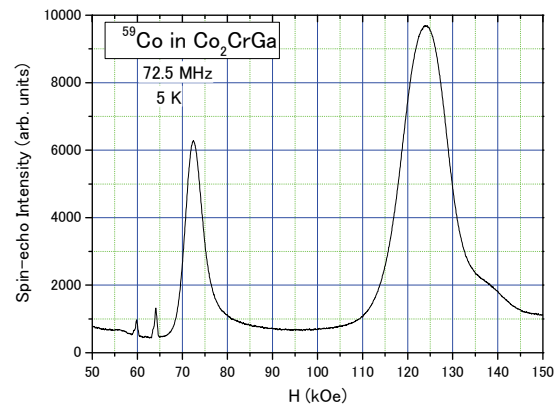


Fig.3. Field-swept spin-echo spectrum of ⁵⁹Co in Co₂CrGa at 72.5 MHz and 5 K.

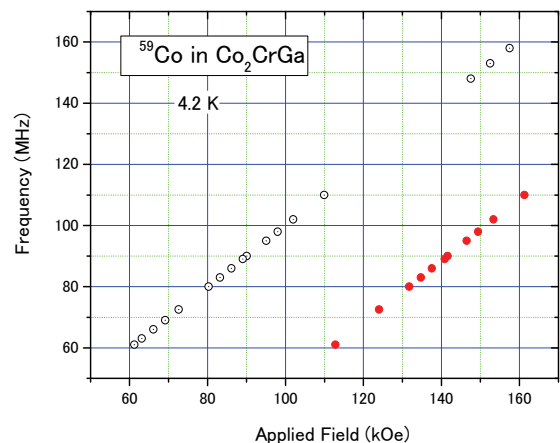


Fig.4. Frequency-field diagram for ⁵⁹Co in Co₂CrGa at 4.2 K.

では負であるのが強い外部磁場により折り返されたことによる。[5] Co₂CrGa 中の ⁵⁹Co の場合の強磁場でのシフトは +0.45% で Co₂TiGa、Co₂VGa の場合よりさらに小さいことが確認された。Co₂FeGa については今年度十分なデータがとれなかった。

参考文献

- [1] A. Shinogi: J. Phys. Soc. Jpn. **54** (1985) 400.
- [2] H. Nishihara, H. Yasuoka and A. Hirai: J. Phys. Soc. Jpn. **32** (1972) 1135.
- [3] Y Furutani, H Nishihara, T Kanomata, K Kobayashi, R Kainuma, K Ishida, K Koyama, K Watanabe, T Goto, Journal of Physics: Conference Series **150** (2009) 042037.
- [4] 梅津理恵, 小林恒誠, 貝沼亮介, 山口泰男, 大山研司, 石田清仁, 日本金属学会 2009 年春期(第 144 回) 大会講演概要 p.288(講演番号 262).
- [5] K. Yoshimura, A. Miyazaki, R. Vijayaraghavan and Y. Nakamura, J. Mag. Mag. Mater. **53** (1985) 189.