

Co 基ホイスラー合金の強磁場 NMR

High-field NMR Study of Co-based Heusler Alloys

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

遷移金属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物質群である。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 はミクロに見ると非常に乱れた強磁性体であることを明らかにした。今回原子位置の乱れが少ないと期待される Co₂TiGa, Co₂VGa 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、スピン構造をミクロな立場から明らかにするのが目的である。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る。このことは、普通磁気モーメントを持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 μ_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う全く別の観点から正の超微細磁場の起源を調べることを計画した。

2. 実験

Co₂TiGa はキュリー点が 130K, Co あたりの磁気モーメントが 0.4 μ_B の遍歴電子強磁性体であり、その磁気的振る舞いは遍歴電子強磁性体に対するスピンの揺らぎの理論でよく理解される[2-4]。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.1 に示す。粉末試料を用いているがかなり鋭い信号が観測されている。このようなスペクトルを 4.2K で周波数を変えてとり、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表したものが Fig.2 である。きれいな直線に乗っており、その傾きは、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った。CoCl₂·2H₂O というコバルトの塩化物があるが、b 軸方向の Co 間の距離が小さ

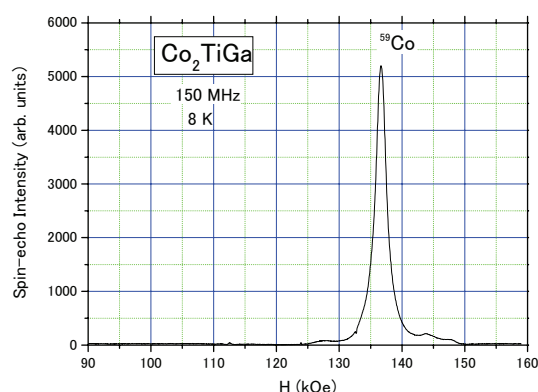


Fig.1. Field-swept spin-echo spectrum of ⁵⁹Co in Co₂TiGa at 150 MHz and 8 K.

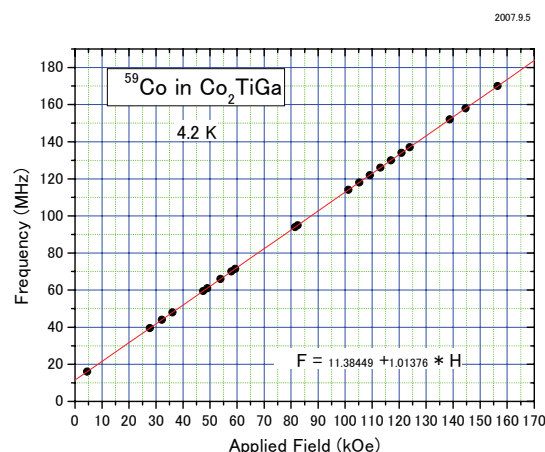


Fig.2. Frequency-field diagram for ⁵⁹Co in Co₂TiGa at 4.2 K.

く1次元強磁性 Ising 模型がよく成り立つ化合物として知られている。Co イオンでは自由イオンの基底状態 ⁴F が立方対称結晶場により、⁴T₁, ⁴T₂, ⁴A₂ に分裂し、その中の一番エネルギーの低い、⁴T₁ がスピン軌道相互作用と正方対称の結晶場により6本のクラームス2重項に分裂し、次の励起状態までのエネルギー(260 cm⁻¹) に比べて温度が低ければ、基底2重項を s=1/2 のスピン系として扱え、その場合に交換相互作用が異方的となり1次元強磁性 Ising 模型がよく成り立つこととなる。この場合

Co イオンに大きな軌道角運動量が残っていて+650 kOe の大きな正の超微細磁場を作ることが知られている[5]。そこで外部磁場をかけると、スピン軌道相互作用を通して磁気モーメントが誘起されそれと核スピンとの相互作用により、大きなシフトが誘起される[5]。CoCl₂・2H₂O の場合その Field-induced-moment nuclear coupling によるシフトは 29%であった[5]。Co₂TiGa の場合も、軌道角運動量が残っていれば、外部磁場による大きな正のシフトが観測されるはずであるが、シフトはわずか +0.83%と CoCl₂・2H₂O の場合の 1/35 であったことより、Co₂TiGa 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ことが結論できる。

同様の実験をホイスラー合金 Co₂VGa に対しても行った。Co₂VGa はキュリー点が約 350K, Co あたりの磁気モーメントが 0.98 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。

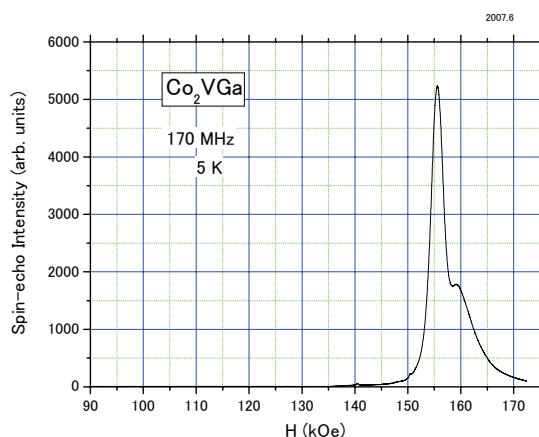


Fig.3. Field-swept spin-echo spectrum of ⁵⁹Co in Co₂VGa at 170 MHz and 5 K.

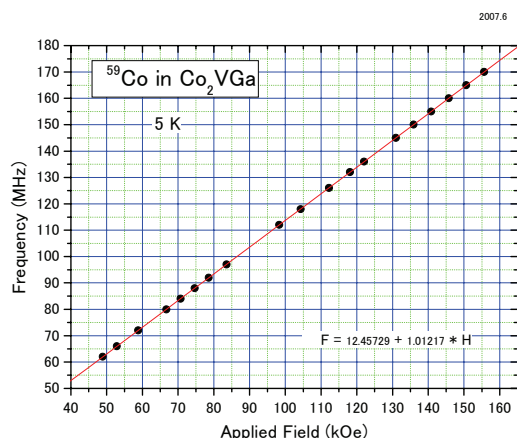


Fig.4. Frequency-field diagram for ⁵⁹Co in Co₂VGa at 4.2 K.

Co₂VGa の場合、結晶の不完全さに起因すると思われる弱いサテライト信号が出ているが、主たるピークに対する周波数対磁場ダイアグラムが Fig.4 である。フリーな⁵⁹Co の $\gamma/2\pi=1.0054$ MHz/kOe からのずれのみを拡大してグラフにしたのが Fig.5 である。拡大してもほぼ直線に乗っており、その傾きは、フリーな⁵⁹Co の上記の値に対して +0.67%大きく、CoCl₂・2H₂O の場合の 2.3%であったことより、Co₂VGa 中の⁵⁹Co の場合も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ことが明らかとなった。

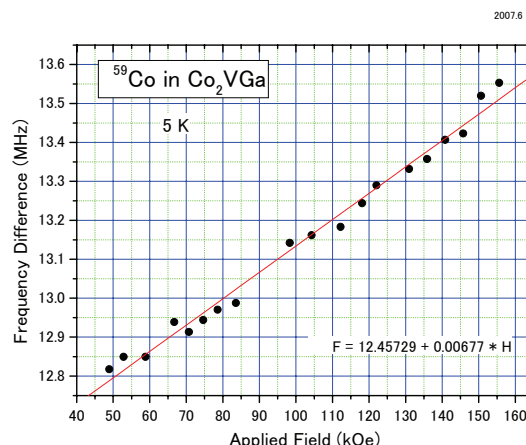


Fig.5. Frequency difference vs. applied field for ⁵⁹Co in Co₂VGa at 5 K.

まとめ

Co 基ホイスラー合金 Co₂TiGa, Co₂VGa における正の超微細磁場の起源について、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う以前とは異なる観点から、軌道モーメントの寄与によるものではないことを結論した。定量的解析には、スピン軌道相互作用とゼーマンエネルギーを考慮したバンド計算との比較が必要である。

参考文献

- [1] A. Shinogi: J. Phys. Soc. Jpn. **54** (1985) 400.
- [2] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck: J. Phys. Chem. Solids **34** (1973) 1647.
- [3] T. Sasaki, T. Kanomata, T. Narita, H. Nishihara, R. Note, H. Yoshida and T. Kaneko: J. Alloys and Compounds **317-318** (2001) 406.
- [4] K. Kobayashi, K. Ishikawa, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Aoki and K. Ishida: J. Mag. Mag. Mater. **310** (2007) 1794.
- [5] H. Nishihara, H. Yasuoka and A. Hirai: J. Phys. Soc. Jpn. **32** (1972) 1135.