

インバー合金の体積磁歪

信州大・理 勝 木 渥

” 寺 尾 洸

(11月13日受理)

要旨：簡単なバンド・モデルに基いて，金属・合金の体積磁歪を考察する。

バンド巾および分子場係数の格子定数依存性を考慮に入れる。一般に負の体積磁歪（例えばNi）の絶対値は小さいこと，正の体積磁歪（例えばInvar合金）の絶対値は大きくなりうることを，が定性的に理解される。Niの体積磁歪が負で小さく，Invarの体積磁歪が正でNiに比べて1桁大きいことが，fcc Ni-Fe合金系に対して簡単な，しかしreasonableな状態密度曲線を仮定することにより説明される。

§ 1 序 論

われわれは，“Invar効果”ということをも，単にある組成のNi-Fe合金の特性としてよりは，むしろfcc Ni-Fe合金系の特性あるいはfcc遷移金属合金系の特性としてとらえ，

(1) Fe_{0.7}Ni_{0.3}付近での自発磁化の急転直下の消滅と

(2) Invar領域での大きな正の体積磁歪とを

インバー効果の本質的特性と考える。

インバー効果について，これまでに提出された理論のうち，Kondorsky¹⁾はFe-Fe間の反強磁性的相互作用を想定することにより，Weiss²⁾はfcc格子内でのFe原子の2種の電子配置を想定することにより，それぞれ(1)，(2)の特性を説明している（もっとも，WeissはInvar領域での熱膨張の異常を体積磁歪と直接結びつけては考えていないが）。他方バンド理論の立場からKatsuki³⁾はスピン波の非安定性と関連づけて，またMizoguchi⁴⁾ Shimizu-Hirooka⁵⁾は非Stoner条件下における強磁性の出現と関連づけ

て、(1)の特性を説明しているが、いずれも特性(2)については論じていない。

この小論の目的はバンド理論の立場から、簡単なモデルに基いて特性(2)をみちびくことにある。(3dバンドのスピンの偏極と関連づけて体積効果論ずる試みはShiga-Nakamura⁶⁾によっても $\text{Fe}_{65}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_{35}$ 合金系に対してなされている。

§ 2 基本的な考え方

自発磁化 M をもった低温での強磁性状態が高温までその磁化の大きさをもったまま保たれていると想定したときの、温度に依存する格子定数を $a_f(T)$ とする。また高温での常磁性状態が低温まで保たれていると想定したときのそれを $a_p(T)$ とする。そうすると実際の格子定数は温度の上昇と共にCurie温度の近傍で $a_f(T)$ から $a_p(T)$ へと、 M の温度変化に伴って移行してゆく。

この移行による異常な体積変化の部分が、体積磁金であると考え(Fig. 1)。

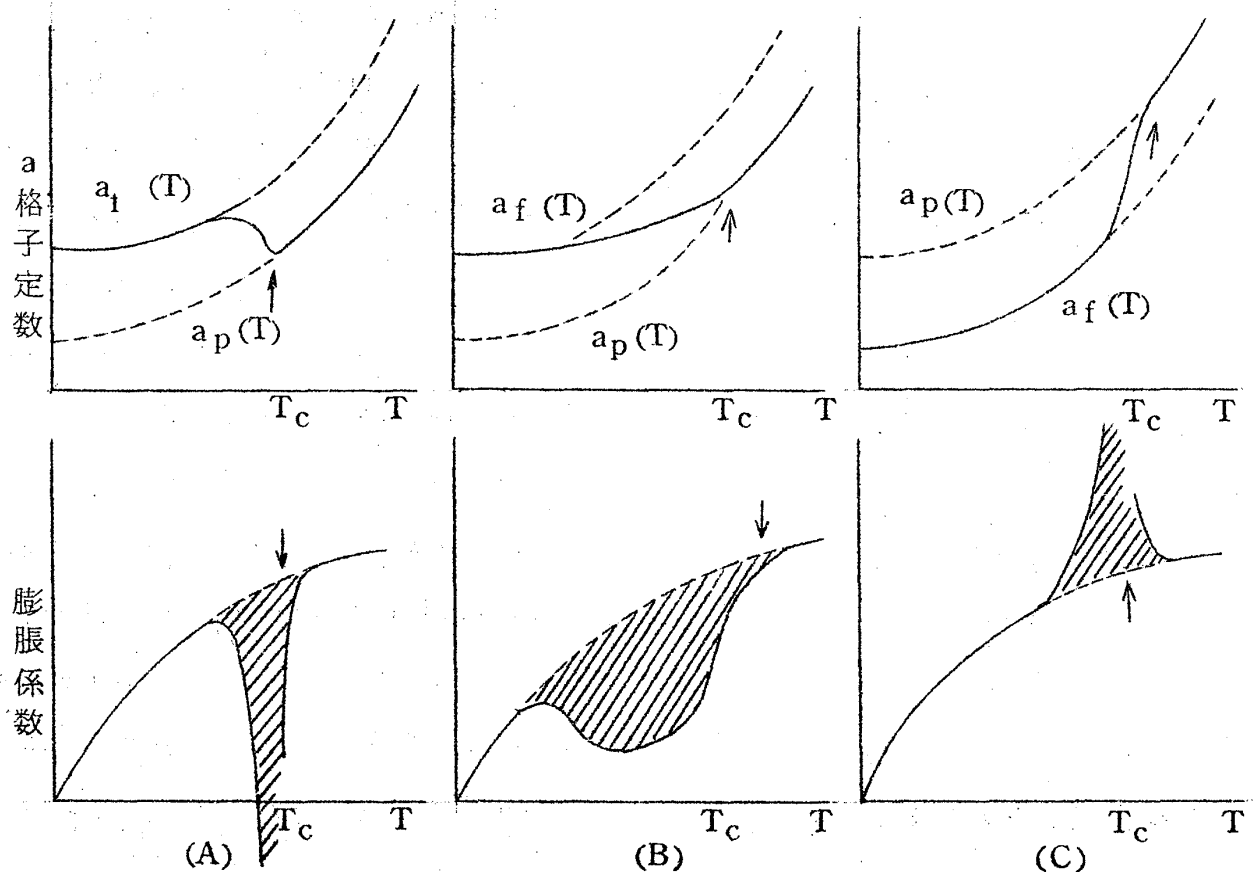


Fig. 1. 格子定数と膨脹係数

点線は常磁性状態，強磁性状態の想定された格子定数。

実際には実線のように格子定数は温度変化する。

(A) : $a_f > a_p$ で体積磁歪は正。

(B) : $a_f > a_p$ で体積磁歪は正であるが，局所的な Curie 温度が場所によってちがうため，または $M(T)$ 曲線の形の Brillouin 函数からのずれが大きいため，膨脹の異常が広い温度範囲にわたってみられる。

(C) : $a_f < a_p$ で体積磁歪は負。

矢印は Curie 温度を示す。

想定された $a_f(T)$ ， $a_p(T)$ はほぼ同じ温度変化を示し，互いに交叉しないとする。こうすれば，問題を 0°K での a_f と a_p との比較に帰着させる。

格子定数 a は，ion core による repulsive force と，band electron 系による cohesive force のつりあいからきまると考える。後者は band

electron 系のエネルギー E を a に依存する形にあらわせは $\partial E / \partial a$ として得られる。tight binding 近似に準ずる考え方をすれば， a の E への効果は，バンドの底のエネルギー ε_B を shift させることとバンド巾 W を変化させることとを通じてあらわれる。また電子間の交換相互作用を分子場近似によって考慮することとし，exchange energy の a 依存性を分子場係数 J の a 依存性として考慮に入れる。状態密度は a の変化つまりバンド巾の変化によって一様に増減はするが，その原型には変化がないとする。このようにして，ある組成の合金の常磁性および強磁性状態の 0°K でのエネルギー E_p ， E_f が a の函数として求められたとすると，それぞれの状態でのバンド電子による cohesive force P_p ， P_f はそれぞれ $\partial E_p / \partial a$ ， $\partial E_f / \partial a$ で与えられることになる。他方 core による repulsive force K は， P_p ， P_f に比べてより急な a 依存性をもち， a がますと共に急激に減少するとする。 $P_p(a)$ ， $P_f(a)$ と $K(a)$ との交点がそれぞれ a_p ， a_f を与える (Fig. 2)。

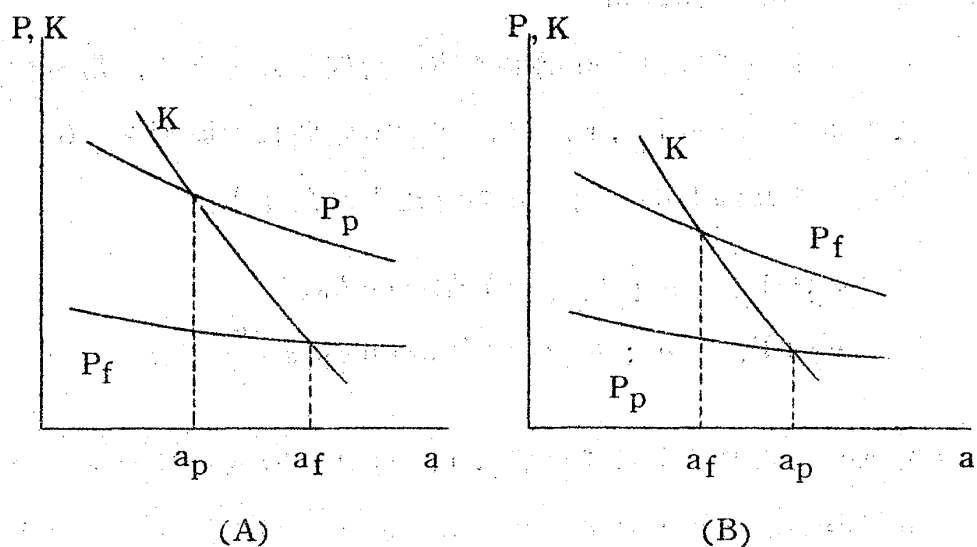


Fig. 格子定数の決定

P_p, P_f はそれぞれ常磁性状態, 強磁性状態におけるバンド電子による cohesive force, K は core による repulsive. P と K とのつりあいから格子定数がきまる。

(A) : $P_p > P_f$, $a_f > a_p$ で体積磁歪は正。

(B) : $P_p < P_f$, $a_f < a_p$ で体積磁歪は負。

Fig. 2 から明らかなように, $P_p > P_f$ ならば $a_f > a_p$ で磁歪は正, $P_p < P_f$ ならば $a_f < a_p$ で磁歪は負である。つまり体積磁歪の符号は $\Delta P \equiv P_p - P_f$ の符号にひとしい。また a の実際に問題となるような値の範囲では, $P_p(a)$, $P_f(a)$ の a 依存性を無視してほぼ constant とみなすことができ, K の勾配の a 依存性・組成依存性を無視して K の勾配が一定だとみなすことができるとすれば, ΔP と $\Delta a (\equiv a_f - a_p)$ とは比例するとみなしうる。

このようにして, 問題を 0°K における $\partial E_p / \partial a$, $\partial E_f / \partial a$ の計算に帰着させることができる。

§ 3 Formulation

バンド電子に対する前節で述べた仮定のもとで、常磁性状態、強磁性状態でのエネルギー E_p, E_f は、状態密度曲線の原型 $\nu_0(\epsilon)$ と原子あたりの電子数（または hole 数） n が与えられたとき、

$$\begin{aligned} E_p &= F_p(n; \nu_0(\epsilon)) W(a) - n \epsilon_B(a) \\ E_f &= F_f(n; \nu_0(\epsilon)) W(a) - n \epsilon_B(a) - \frac{n^2}{2} J(a) \end{aligned} \quad (1)$$

であたえられる。ここで F_p, F_f は状態密度の原型 $\nu_0(\epsilon)$ の全体の形と、 n （および磁化）とで定まる n （および磁化）の函数であって a にはよらない。 $-\epsilon_B(a)$ は格子定数が a であるときのバンドの底のエネルギーをある絶対的なエネルギー原点から測ったものである。

(1)が成立つことを以下に示す。

一電子状態のエネルギー ϵ をバンドの底から測ることにする。格子定数がある基準の値 a_0 であるときのバンド巾を W_0 ，状態密度を $\nu_0(\epsilon)$ とし、格子定数が a であるときのバンド巾を W ，状態密度を $\nu(\epsilon)$ とすれば、§ 2 で述べた仮定のもとで $\nu(\epsilon)$ と $\nu_0(\epsilon)$ との間には

$$\nu(cW) = \frac{W_0}{W} \nu_0(cW_0) \quad (2)$$

の関係がある（状態密度曲線の原型が変わらないというのは(2)が成立つということである）。 σ の方向スピンをもつ電子系のエネルギーの kinetic part は

$$\begin{aligned} E_\sigma &= \int_0^{\epsilon_\sigma} (\epsilon - \epsilon_B) \nu(\epsilon) d\epsilon \\ &= \frac{W}{W_0} \int_0^{\epsilon_\sigma^0} \epsilon \nu_0(\epsilon) d\epsilon - n_\sigma \epsilon_B \end{aligned} \quad (3)$$

で与えられる。ここで ϵ_σ は σ スピン・バンドのフェルミ・レベルで

$$n_\sigma = \int_0^{\epsilon_\sigma} \nu(\epsilon) d\epsilon = \int_0^{\epsilon_\sigma^0} \nu_0(\epsilon) d\epsilon, \quad (4)$$

$$\epsilon_\sigma / \epsilon_\sigma^0 = W / W_0 \quad (5)$$

なる関係がある。したがって常磁性状態のエネルギーは

$$E_p = \frac{E_p^0}{W_0} W - n \epsilon_B \quad (6)$$

で与えられる。ここで

$$E_p^0 = 2 \int_0^{\epsilon_p^0} \epsilon \nu_0(\epsilon) d\epsilon \quad (7)$$

であり、 ϵ_p^0 は

$$n = 2 \int_0^{\epsilon_p^0} \nu_0(\epsilon) d\epsilon \quad (8)$$

なる関係をみたしている。これから分るように(6)のWの係数 E_p^0 / W_0 は a によらない。また強磁性状態のエネルギーは

$$E_f = \frac{E_f^0}{W_0} W - n \epsilon_B - \frac{n^2}{2} J \quad (9)$$

であたえられる。ここで

$$E_f^0 = \int_0^{\epsilon_+^0} \epsilon \nu_0(\epsilon) d\epsilon + \int_0^{\epsilon_-^0} \epsilon \nu_0(\epsilon) d\epsilon \quad (10)$$

であり、 ϵ_+^0 、 ϵ_-^0 は+、-スピン・バンドの電子(またはhole)数を n_+ 、 n_- ($n_+ + n_- = n$) とするとき、

$$n_{\pm} = \int_0^{\epsilon_{\pm}^0} \nu_0(\epsilon) d\epsilon \quad (11)$$

なる関係をみたしている。(9)におけるWの係数 E_f^0 / W_0 は a によらない。

以上で(1)が成立つことが示され、 F_p 、 F_f の具体的な形も明らかとなった。

常磁性および強磁性状態でのバンド電子による cohesive force P_p 、 P_f はそれぞれ(6)、(9)から

$$\left. \begin{aligned} P_p &= \frac{\partial E_p}{\partial a} = \frac{E_p^0}{W_0} \frac{\partial W}{\partial a} - n \frac{\partial \epsilon_B}{\partial a} \\ P_f &= \frac{\partial E_f}{\partial a} = \frac{E_f^0}{W_0} \frac{\partial W}{\partial a} - n \frac{\partial \epsilon_B}{\partial a} - \frac{n^2}{2} \frac{\partial J}{\partial a} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

で与えられる。ここで $\partial W / \partial a < 0$, $\partial \varepsilon_B / \partial a < 0$ と期待しうる。 $\partial J / \partial a$ については正負両方の可能性がある。いま,

$$\begin{aligned} W(a) &= W(a_0) + (a - a_0) W'(a_0) + \frac{1}{2} (a - a_0)^2 W''(a_0) + \dots \\ \varepsilon_B(a) &= \varepsilon_B(a_0) + (a - a_0) \varepsilon'_B(a_0) + \frac{1}{2} (a - a_0)^2 \varepsilon''_B(a_0) + \dots \\ J(a) &= J(a_0) + (a - a_0) J'(a_0) + \frac{1}{2} (a - a_0)^2 J''(a_0) + \dots \end{aligned}$$

と展開できるとし、問題となる格子定数 $a - a_0$ の近くでは2次以上の項が無視でき、 W' , ε'_B , J' を constant とみなしうるとすれば、 $W' < 0$, $\varepsilon'_B < 0$ であり,

$$P_P = \frac{E_P^0}{W_0} W' - n \varepsilon'_B \quad (13)$$

$$P_f = \frac{E_P^0}{W_0} W' - n \varepsilon'_B - \frac{n}{2} J'$$

$$\Delta P \equiv P_P - P_f = \frac{E_f^0 - E_P^0}{W_0} (-W') + \frac{n^2}{2} J' \quad (14)$$

ΔP の符号は体積磁歪の符号にひとしく、また § 2 の末尾にのべたような条件のもとで ΔP は Δa ($\equiv a_f - a_P$) に比例するから、(14) から体積磁歪についての次のような定性的結論がえられる。

$-W' > 0$, $E_f^0 - E_P^0 > 0$ は常に成立つから、もし分子場係数の a 依存性が無視できる ($J' = 0$) ならば、つねに $\Delta P > 0$ であり正の体積磁歪が実現する (Shiga - Nakamura⁶⁾ が論じたのはこの場合に相当する)。もし $J' > 0$ であれば、 ΔP への kinetic part からの正の寄与と exchange part からの正の寄与とが加わりあって正の体積磁歪の絶対値は大きくなる。 $J' < 0$ であって、 $|J'|$ が kinetic part からの正の寄与を打消しうるほど大きい場合にのみ負の体積磁歪が実現する。この場合両者の寄与が互いに打消しあうため体積磁歪の絶対値は小さくなる。Ni の負の体積磁歪の絶対値が小さく、Invar の正の体積磁歪の絶対値が大きいことは(14)からこのように定性的

には理解されよう。

(14)はまた、ある合金系に対する状態密度の原型を与えることによって、体積磁歪の組成依存性を計算することを可能にする。

§ 4 fcc Ni-Fe 合金の体積磁歪

状態密度の原型として、Fig. 3 のような階段状のものを考えよう。ただし $\rho_0 W_1 = n_0$ とし $W_0 = 1/\rho_0$ ととる。

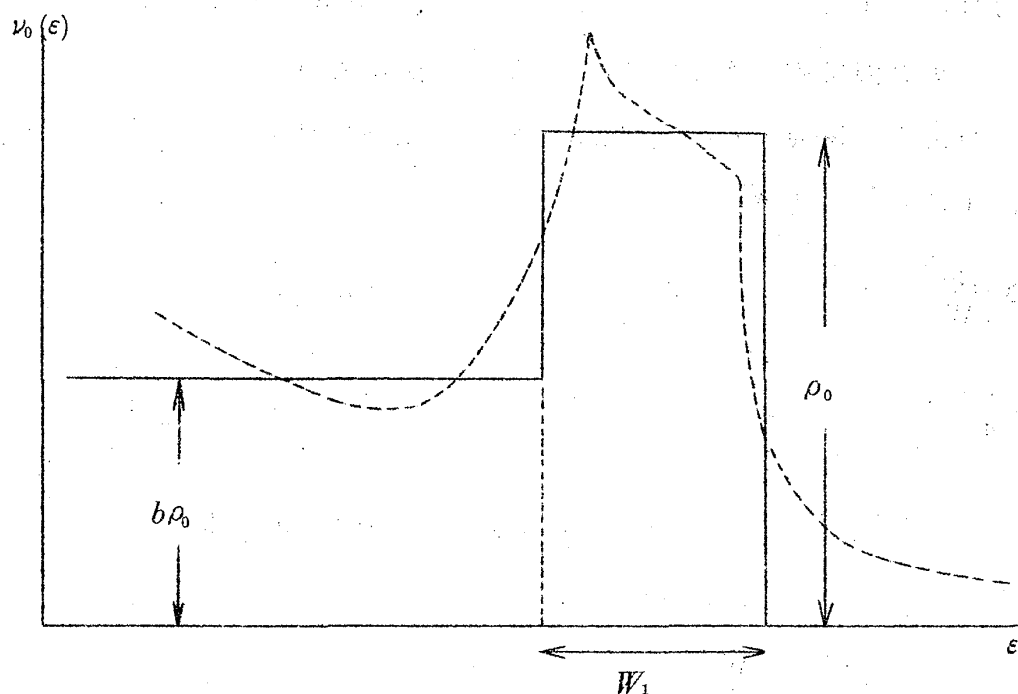


Fig. 3 fcc Ni - Fe 合金系の状態密度
点線は Shimizuら⁷⁾によるもの。

実線は、ここでの計算に用いた近似的な階段状の状態密度。

このような階段状の状態密度に対して ΔP は、強磁性状態での磁化が $n\mu_B$: Bohr 磁子) であるとすれば、

$$\begin{aligned}
\Delta P &= \frac{n^2}{4} (-W' + 2J') & \text{for } n \leq n_0 \\
\Delta P &= \frac{n^2}{4} (-W' + 2J') + \frac{(n-n_0)^2}{2} \left(\frac{1}{b}-1\right) (-W') & \text{for } n_0 \leq n \leq 2n_0 \quad (15) \\
\Delta P &= \frac{n^2}{4} (-W' + 2J') + \frac{(n^2 - 2n_0^2)}{4} \left(\frac{1}{b}-1\right) (-W') \\
&& \text{for } n \geq 2n_0
\end{aligned}$$

で与えられる。fcc Ni - Fe 合金系に対して, Shimizu - Takahashi - Katsuki⁷⁾ が低温での比熱の実験値に基いて決めた状態密度への近似として Fig. 3 のような階段状の d-band をとることにする。ただし $n_0 = 0.6$, $b = \frac{1}{2}$ とする。このとき

$$\left. \begin{aligned}
\Delta P &\equiv \frac{\Delta P}{|W'|} = \frac{n^2}{4} (1 + 2j') & \text{for } n \leq 0.6 \\
\Delta P &= \frac{n^2}{4} (1 + 2j') + \frac{1}{2} (n - 0.6)^2 & \text{for } 0.6 \leq n \leq 1.2 \\
\Delta P &= \frac{n^2}{4} (1 + 2j') + \frac{1}{4} (n^2 - 0.72) & \text{for } n \geq 1.2
\end{aligned} \right\} \quad (16)$$

$$\text{ただし } j' = J' / |W'| \quad (17)$$

いま, Curie 温度の圧力依存性⁸⁾の非常に小さい Permalloy 領域 ($n=1.2$) で Δp が 0 になるように $j' = -0.75$ とえらぶと Δp すなわち勝手な尺度で測った Δa ($\equiv a_f - a_p$) の組成依存性は Fig. 4 のようになる。

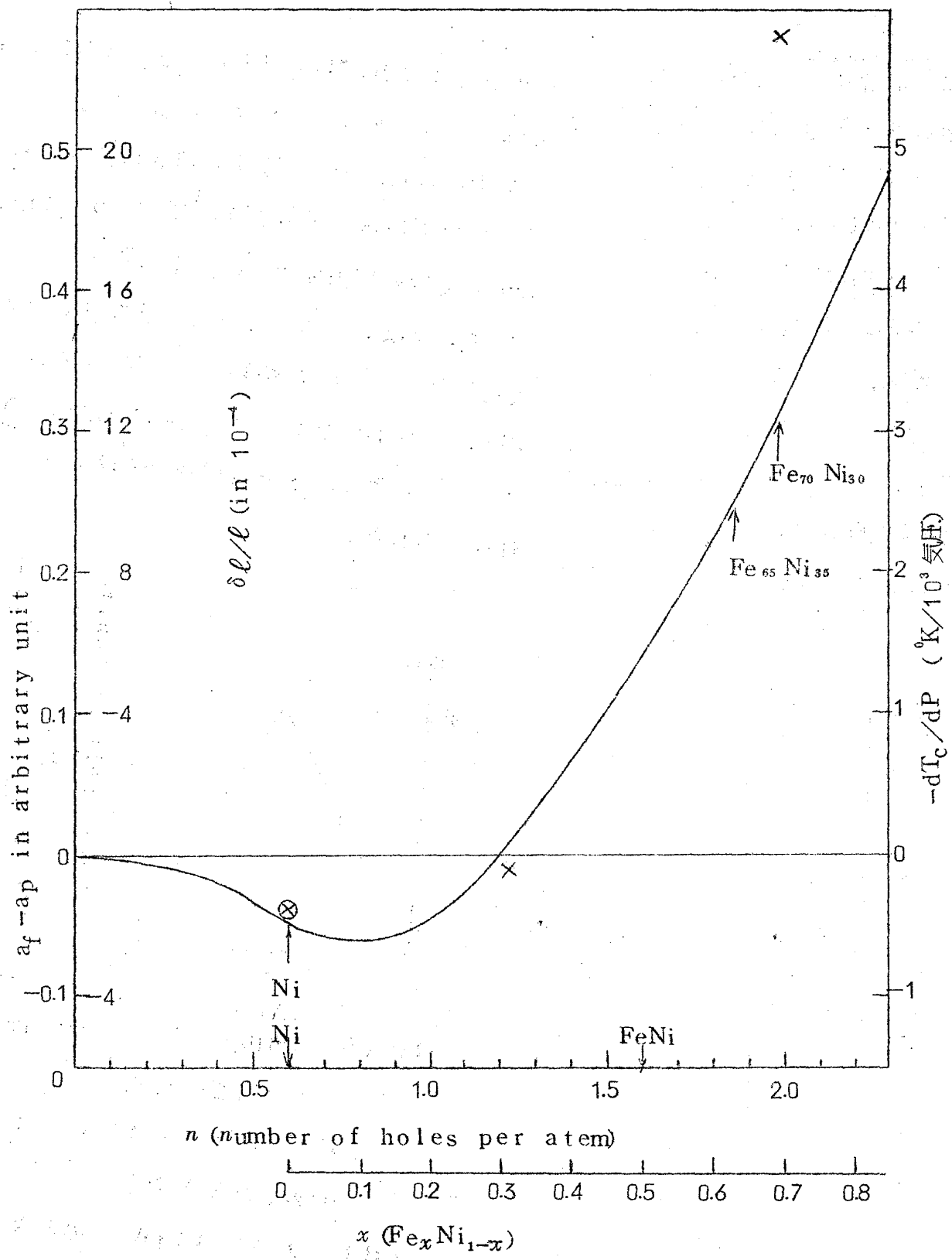


Fig. 4 fcc Ni - Fe 合金系の体積磁歪

実線は計算結果 (勝手な尺度で測った a_f)。

○ は $\delta l/l$ の実験値。⁹⁾

× は dT_C/dP の実験値。⁸⁾

この計算によれば $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ の Δa は Ni の $|\Delta a|$ の6倍, $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$ では7.1倍である。これは測定値⁹⁾に比べればやや小さいが, 状態密度の形の多少の修正, j' の多少の組成依存性を考慮することにより測定とのよりよい一致を得ることができるであろう。Fig. 4 には体積磁歪⁹⁾および Curie 温度の圧力変化⁸⁾の測定値もかきこんである。

なお, Fig. 4 に示されるような Δa の組成変化を得るためには, ここで仮定したような状態密度の形(バンドの端で高い)が必要である。例えば Fig. 5 のような中央部の高い状態密度で n が小さいとき正, 大きいとき負という, 実際とは逆の組成依存性はえられても, Fig. 4 のような組成依存性はえられない。

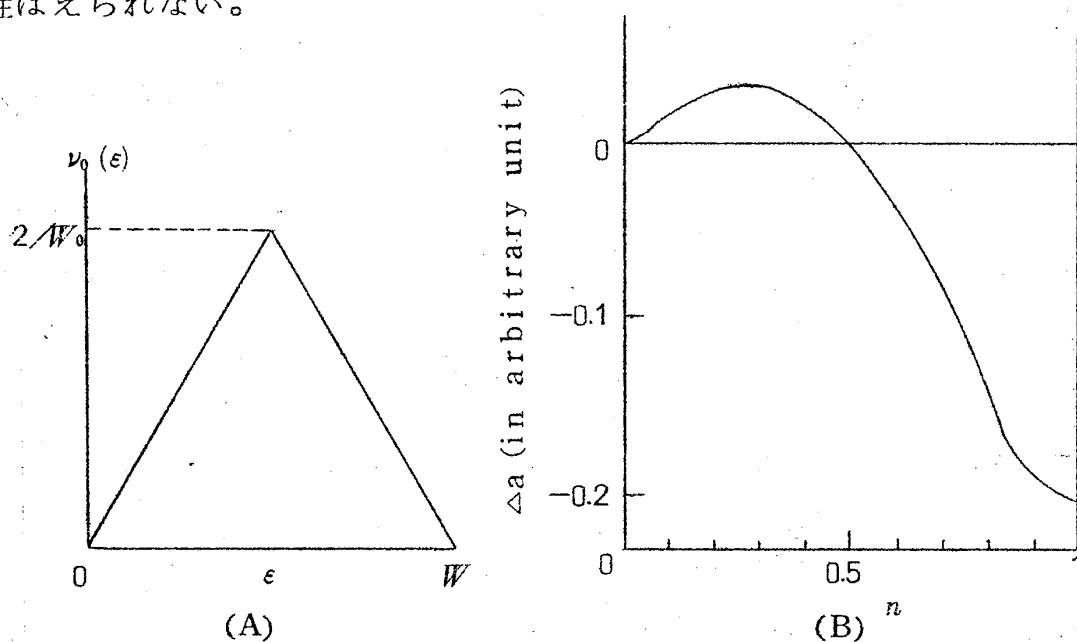


Fig. 5 三角山型バンドでの体積磁歪

(A) 状態密度の原型。

ただし, +, - スピン・バンドは各々原子あたり1コの電子を収容しうるとする。

(B) $J' = -0.4 |W'|$ のときの Δa の計算結果。

Δa の組成依存性は, Fig. 4 のそれとは逆になる。

文 献

- 1) E. I. Kondorsky : Zh. Eksp. Teor. Fiz. 37 (1959) 1819 .
E. I. Kondorsky and V. L. Sedov : J. Appl. phys. 31 (1960)
331S.
- 2) R. J. Weiss : Proc. Phys. Soc. 82 (1963) 281 .
- 3) A. Katsuki : Brit. J. Appl. Phys. 18 (1967) 199.
- 4) T. Mizoguchi : J. Phys. Soc. Japan 25 (1968) 904.
- 5) M. Shimizu and S. Hirooka : Phys. Letters 27A (1968) 530.
- 6) M. Shiga and Y. Nakamura : J. phys. Soc. Japan (to be published).
- 7) M. Shimizu, T. Takahashi and A. katsuki : J. Phys. Soc. Japan
18 (1963) 801.
- 8) L. Patrick : Phys. Rev. 93 (1954) 384
- 9) S. Chikazumi, T. Mizoguchi, N. Yamaguchi and
P. Beckwith : J. Appl. phys. 39 (1968) 939, Fig. 1 .