

インバーのスピンのエネルギーの圧力依存性

信大理 勝 木 渥
寺 尾 冽

(1月16日受理)

以前われわれは Stoner 流のバンド模型に立ち、体積変化の効果が状態密度の形をかえないままのバンド巾の変化および実効交換積分値の変化としてのみ現われると仮定して体積磁歪の簡単なバンド理論を作り、インバーの自発体積磁歪について満足すべき結果を得た。¹⁻³⁾そこで得られた結論の一つは、“自発体積磁歪が正で大きいことと強磁性が出現することは二律背反的事象であるが、この二律背反的事象がインバーで両立するのはdバンドの上端に状態密度の山が存在するためである”ということであった。このような山の存在は、exchange stiffness (スピンの分散関係 $\hbar\omega_q = Dq^2$ の係数) D の圧力変化の組成依存を説明しうるであろうか。

われわれは、上記のモデルで D の圧力変化について考察した。fcc Fe-Ni 系の強磁性に対する臨界組成 (自発磁化が Slater-Pauling 曲線から外れて急落下し、消失する組成) を $D=0$ の所だとする、そこでは $dD/dp < 0$ で、圧力をかけると臨界組成が Ni 側に移動する。これはインバー領域での $dM/dp < 0$ 、 M は自発磁化、を定性的に説明する。fcc Fe-Ni に対して階段状の状態密度を仮定し、バンド電子が二次元自由電子であると仮定して、各組成に対する D と dD/dp を計算してみた。以前評価したパラメーター値^{1, 3)}を用いての計算結果は観測された組成依存性と定性的には合っているが、大きさは約一桁小さい。これが近似の粗さのためか、何か肝腎の効果を落しているためかは、よく分らない。

§ 1 Formulation

RPA 近似の枠内で、cubic metal に対して、 D は

$$D = \frac{I}{3N} \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \frac{f_{\mathbf{k}}^+ + f_{\mathbf{k}}^-}{2\Delta} \nabla_{\mathbf{k}}^2 \epsilon_{\mathbf{k}} - \frac{f_{\mathbf{k}}^+ - f_{\mathbf{k}}^-}{\Delta^2} (\nabla_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}})^2 \right\} \quad (1)$$

4) であたえられる。ここで Δ は exchange splitting で, $\Delta = nI\zeta$, ζ は相対磁化で $\zeta = \sum (f^+ - f^-) / \sum (f^+ + f^-)$, n は原子あたりの電子数, I は実効交換相互作用で, 以前われわれの用いた J であらわせば $I = 2J$ である。Strong ferromagnet に対しては, フェルミ準位を ϵ_F として,

$$D = \frac{1}{6Nn} \sum_{\epsilon_{\mathbf{k}} \leq \epsilon_F} \left\{ \nabla_{\mathbf{k}}^2 \epsilon_{\mathbf{k}} - \frac{1}{nJ} (\nabla_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}})^2 \right\} \quad (2)$$

1-3) 圧力の効果或は体積変化の効果を考えるために, 以前と同様, 体積変化の効果は, 状態密度の形をかえずにバンド巾だけをかえること, および J をかえることとして現われると仮定する。バンド巾の適当な目安を W とし, $\epsilon_{\mathbf{k}} = x_{\mathbf{k}} W$ とおくと, 体積変化は W , J をかえるが $x_{\mathbf{k}}$ はかえない。Strong ferromagnet に対しては, 体積変化が微少のとき x_F は不変である。(Weak ferromagnet に対しては, 体積変化に伴う磁化の変化があつて, ²⁾これが $x_F^{\pm}$ を変化させるため議論が多少ややこしくなる。) (2) を変形して

$$\frac{D}{W} = \frac{1}{6Nn} \sum_{x_{\mathbf{k}} \leq x_F} \left\{ \nabla_{\mathbf{k}}^2 x_{\mathbf{k}} - \frac{W}{nJ} (\nabla_{\mathbf{k}} x_{\mathbf{k}})^2 \right\} \quad (3)$$

従って

$$\frac{d}{dv} \left(\frac{D}{W} \right) = \left(\frac{D}{W} \right)' = \frac{1}{6Nn^2} \frac{W}{J} \left(\frac{J'}{J} - \frac{W'}{W} \right) \sum_{x_{\mathbf{k}} \leq x_F} (\nabla_{\mathbf{k}} x_{\mathbf{k}})^2, \quad (4)$$

ここで v は原子あたりの体積, $'$ は v での微分である。($J'/J - W'/W$) ²⁾ > 0 と評価されるので, (4) から

$$\left(\frac{D}{W} \right)' > 0 \quad (5)$$

と結論される。 $D' = W'(D/W) + W(D/W)'$ であるから、圧縮率を κ とし
て、

$$\frac{dD}{dp} = -\kappa \nu D' = \left\{ -\kappa \nu \left(\frac{W}{W} \right)' D \right\} + \left\{ -\kappa \nu W \left(\frac{D}{W} \right)' \right\}. \quad (6)$$

$W' < 0$ と期待されるから、(6)の第1項は $D > 0$ に対して正、第2項は
(5)から負となる。(6)から一般に、 D の値が充分大きいときには $dD/dp > 0$ 、 D が小さくなると $dD/dp < 0$ となることか期待される。これは fcc
Fe-Ni 系での D の圧力変化の実験結果⁵⁾ (D の大きな Ni-rich な領域で
 $dD/dp > 0$ 、 D の小さな Fe-rich の領域で $dD/dp < 0$) と定性的に一
致する。また、fcc Fe-Ni 系の強磁性に対する臨界組成を $D=0$ の所だと
すると、そこでは(6)から明らかに $dD/dp < 0$ となり、圧力をかけると
臨界組成が Ni 側に移動することになる。これはインバー領域での $dM/dp < 0$ と定性的に一致する。

§ 2. 階段型状態密度での D

例によって、^{1, 3)} Fig. 1 に示すような階段型状態密度をとる。即ち

$$\nu(\epsilon) = \begin{cases} \rho \equiv 1/W & \text{for } \epsilon \leq W_1 \\ b\rho & \text{for } \epsilon > W_1 \end{cases} \quad (6)$$

ただし、 $\nu(\epsilon)$ は原子あたり1スピン方向あたりの状態密度、また $0 < b < 1$ 。
こういう状態密度を与えるバンド構造として、二次元自由電子のそれと
とって見た。

$$\epsilon_k = \begin{cases} \alpha_0(k_1^2 + k_2^2) & \text{for } \epsilon \leq W_1 \\ \alpha_1(k_1^2 + k_2^2) & \text{for } \epsilon > W_1 \end{cases} \quad (7)$$

ここで

$$\alpha_0 = \frac{\nu W}{4\pi a}, \quad \alpha_1 = \frac{\nu W}{4\pi ab} \quad (8)$$

である。a はブラベ格子として単純立方格子をとったときの単位胞の稜の長さで、 $v = s a^3$ ただし $s = 1$ (sc 格子), $\frac{1}{2}$ (bcc 格子) または $\frac{1}{4}$ (fcc 格子) である。(7) から

$$\left. \begin{aligned} \nabla_{\mathbf{k}}^2 \epsilon_{\mathbf{k}} &= 4 \alpha(\epsilon) \\ (\nabla_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}})^2 &= 4 \alpha(\epsilon) \epsilon \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

ただし,

$$\alpha(\epsilon) = \begin{cases} \alpha_0 & \text{for } \epsilon \leq W_1 \\ \alpha_1 & \text{for } \epsilon > W_1 \end{cases}$$

となって、 $\nabla_{\mathbf{k}}^2 \epsilon_{\mathbf{k}}$, $(\nabla_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}})^2$ が ϵ にのみよって $\mathbf{k}$ によらぬから、D の表式 (2) における $\sum \dots$ を $\int \nu(\epsilon) \dots d\epsilon$ でおきかえることができる。P_F および Q_F を

$$P_F \equiv \frac{1}{N} \sum_{\epsilon_{\mathbf{k}} \leq \epsilon_F} (\nabla_{\mathbf{k}}^2 \epsilon_{\mathbf{k}}), \quad Q_F \equiv \frac{1}{N} \sum_{\epsilon_{\mathbf{k}} \leq \epsilon_F} (\nabla_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}})^2 \quad (10)$$

で定義すれば,

$$\left. \begin{aligned} P_F &= \int_0^{\epsilon_F} \nu(\epsilon) (\nabla_{\mathbf{k}}^2 \epsilon_{\mathbf{k}}) d\epsilon = \int_0^{\epsilon_F} 4 \alpha(\epsilon) \nu(\epsilon) d\epsilon \\ Q_F &= \int_0^{\epsilon_F} \nu(\epsilon) (\nabla_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}})^2 d\epsilon = \int_0^{\epsilon_F} 4 \alpha(\epsilon) \epsilon \nu(\epsilon) d\epsilon \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

となり,

$$D = \frac{1}{6n} (P_F - \frac{1}{nJ} Q_F) \quad (12)$$

また

$$n = \int_0^{\epsilon_F} \nu(\epsilon) d\epsilon \quad (13)$$

(i) $\epsilon_F \leq W_1$, 即ち $n \leq n_0 \equiv \rho W_1$ のときは,

$$P_F = \frac{n s a^2 W}{\pi}, \quad Q_F = \frac{n^2 s a^2 W^2}{2\pi} \quad (14)$$

となり,

$$D = \frac{s a^2 W}{6\pi} \left(1 - \frac{W}{2J}\right) \quad \text{for } n \leq n_0 \quad (15)$$

がえられる。この領域での Stoner 条件は、 $2J > W$ であり、stoner 条件の成立と $D > 0$ ととは完全に対応している。

(ii) $\epsilon_F > W_1$, 即ち $n > n_0$ のときは,

$$\left. \begin{aligned} n - n_0 &= \int_{W_1}^{\epsilon_F} b \rho d\epsilon = \frac{b}{W} (\epsilon_F - W_1), \\ n_0 &= \int_0^{W_1} \rho d\epsilon = \frac{W_1}{W}, \\ P_F - P_F^0 &= \int_{W_1}^{\epsilon_F} b \rho \cdot 4\alpha_1 d\epsilon = \frac{v}{\pi a} (\epsilon_F - W_1), \\ P_F^0 &= \int_0^{W_1} \rho \cdot 4\alpha_0 d\epsilon = \frac{v W_1}{\pi a}, \\ Q_F - Q_F^0 &= \int_{W_1}^{\epsilon_F} b \rho \cdot 4\alpha_1 \epsilon d\epsilon = \frac{v}{2\pi a} (\epsilon_F^2 - W_1^2), \\ Q_F^0 &= \int_0^{W_1} b \rho \cdot 4\alpha_0 \epsilon d\epsilon = \frac{v W_1^2}{2\pi a} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

から

$$\left. \begin{aligned} P_F &= \frac{s a^2 W}{\pi b} \{n - n_0 (1 - b)\}, \\ Q_F &= \frac{s a^2 W^2}{2\pi b^2} \{n - n_0 (1 - b)\}^2 \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

を得, これから

$$D = \frac{s a^2 W}{6 \pi b} \left[\left\{ 1 - \frac{n_0(1-b)}{n} \right\} - \frac{W}{2 b J} \left\{ 1 - \frac{n_0(1-b)}{n} \right\}^2 \right] \quad \text{for } n > n_0 \quad (18)$$

を得る。(18) から $D=0$ となる組成に対する n の値 n_D は

$$n_D = \frac{n_0(1-b)}{1 - \frac{2 b J}{W}} \quad (19)$$

で与えられる。ここでの D の計算は open band についてなされているので、(2) の第 1 項即ち D への正の寄与を過大評価している。実際の n_D は (19) で与えられるものより小さいと期待してよからう。他方、 $\frac{W}{b} > 2J > \frac{(1+b)}{2b} W$ のとき、 $n_c > n (> n_0)$ なる n に対しては、Stoner 条件はみたされないが、strong ferromagnetism が実現する。ここで n_c は

$$n_c = n_0 \left\{ \frac{2(1-b)}{1 - \frac{2 b J}{W}} \right\}^{1/2} \quad (20)$$

であたえられる。

§ 3 階段型状態密度での D の圧力変化

(i) $\epsilon_F \leq W_1$, 即ち $n \leq n_0$ のとき

$$\widetilde{D} = \frac{D}{a^2} \quad (21)$$

とおくと、(15) から

$$\widetilde{D}' = \frac{W'}{W} \widetilde{D} + \frac{s W^2}{12 \pi J} \left(\frac{J'}{J} - \frac{W'}{W} \right), \quad (22)$$

したがって、

$$\frac{1}{\widetilde{D}} \frac{d\widetilde{D}}{dp} = -\frac{1}{\widetilde{D}} \kappa v \widetilde{D}' = -\kappa v \left(\frac{W'}{W} \right) \left\{ 1 + \frac{\left(\frac{J'}{W'} - \frac{J}{W} \right)}{\left(\frac{2J}{W} - 1 \right) \frac{J}{W}} \right\} \quad (23)$$

ここで $-\kappa v \left(\frac{W'}{W} \right) > 0$ ($\because W' < 0$) なので (23) の第 1 項は正の寄与を、第 2 項は強磁性が実現するとき $2J > W$ だから、 $\left(\frac{J'}{W'} - \frac{J}{W} \right) < 0$ のとき負の寄与を、 $\left(\frac{J'}{W'} - \frac{J}{W} \right) > 0$ のとき正の寄与を与える。J が Kanamori 理論⁶⁾ で与えられるとすれば、 $\left(\frac{J'}{W'} - \frac{J}{W} \right) < 0$ であることを以前示した。²⁾ 従って (23) の第 2 項は負の寄与を与える。

(II) $\epsilon_F > W_1$, 即ち $n > n_0$ のとき, (18) から

$$\widetilde{D}' = \frac{W'}{W} \widetilde{D} + \frac{s \left\{ 1 - \frac{n_0(1-b)}{n} \right\}^2}{12\pi b^2} \frac{W^2}{J} \left(\frac{J'}{J} - \frac{W'}{W} \right), \quad (24)$$

したがって

$$\frac{1}{\widetilde{D}} \frac{d\widetilde{D}}{dp} = -\kappa v \left(\frac{W'}{W} \right) \left[1 + \frac{\left\{ 1 - \frac{n_0(1-b)}{n} \right\} \left(\frac{J'}{W'} - \frac{J}{W} \right)}{\frac{n_0(1-b)}{1 - \frac{n_0(1-b)}{n}}} \right] \quad (25)$$

$$2b \left\{ \frac{J}{W} - \frac{n}{2b} \right\} \frac{J}{W}$$

(25) の第 1 項は正の寄与を与える。第 2 項は $\left\{ 1 - \frac{n_0(1-b)}{n} \right\} > 0$,

$\left(\frac{J'}{W'} - \frac{J}{W} \right) < 0$, また $\left\{ \frac{J}{W} - \frac{n}{2b} \right\}$ が D に比例する量で, $n < n_D$

即ち $D > 0$ のとき正 ($n \rightarrow n_D - 0$ のとき $+0$ に近づく) であるので, 結局

$D > 0$ の場合に第 2 項は負の寄与を与える。そして $n \rightarrow n_D - 0$ のとき

(25) は $-\infty$ に近づく。

§ 4 fcc Fe-Ni 系に対する数値計算

fcc Fe-Ni 系に対する D および dD/dp の数値計算のために, まず状態¹⁾密度の parameter の値として, $n_0 = 0.6$, $b = 0.5$, $W = 0.6$ eV ととる。また, a としては Ni に対する値 $3.5 \text{ \AA}$ ⁷⁾ を, s としては fcc 格子に対する値 $1/4$ をとる。すると,

$$\frac{s a^2 W}{6 \pi} \approx 10^2 \text{ meV} \cdot \text{\AA}^2$$

とみつもられるので, (15) と (18) から

$$D(\text{in meV} \cdot \text{\AA}^2) = \begin{cases} 100 \times \left[1 - \frac{W}{2J}\right] & \text{for } n \leq 0.6 \\ 100 \times 2 \left[\left(1 - \frac{0.3}{n}\right) - \frac{W}{J} \left(1 - \frac{0.3}{n}\right)^2 \right] & \text{for } n > 0.6 \end{cases} \quad (26)$$

がえられる。ここで $0.91 < J/W < 1.0$ とみつもられる。 $(J/W = 0.91$ は $n_c = 2.0$ (即ち 4s バンドに原子あたり 0.6 この電子があるとしたとき $\text{Fe}_{0.7} \text{Ni}_{0.3}$ に相当, ここでは n を 3d-hole 数と考える) を与える。 $J/W < 0.91$ では $n = 2.0$ が強磁性とならず, $J/W \geq 1.0$ では Stoner 条件がすべての n に対してみたされてしまう。)

Fig. 2 に (26) による各組成での計算結果を $J/W = 0.91$ ($n_c = 2.0$) および $J/W = 0.94$ ($n_c = 2.45$)^{8, 9)} に対して示す。Ni に Fe をまぜてゆくと次第に D がへること^{8, 9)} を定性的には再現しているが, 値そのものはほぼ一桁小さい。

また, $n_D = 0.3 / \{1 - (J/W)\}$, $n_c = 0.6 / \{1 - (J/W)\}^{1/2}$ で, つねに $n_D > n_c$ となる。 $((20)$ は, $1 > J/W > 0.75$ のときのみ, 即ち $n_c > 1.2$ のときのみ成立つ。) これは “臨界組成 $\text{Fe}_{0.7} \text{Ni}_{0.3}$ で自発磁化が消滅するのは, そこで $D = 0$ となるためであろう (さもなくば強磁性状態が実現)” という Katsuki の推定¹⁰⁾ (これは $n_D < n_c$ に相当) とは相反するが, (19) 式の直後にコメントしたように, この n_D の値は過大に見積もられているので, このことから必ずしも上記の Katsuki の推定を否定はできない。

まず dD/dp の数値計算のために、まず (23), (25) にあらわれる因子 $-\kappa v(W/W')$ を見積もる。引用論文 2) の (28'') 式と、同じく 1) の (11) 式から判るように、 $\omega_s/\kappa = -W'\Delta p$ である。ここで ω_s は自発体積磁歪、 Δp の意味については 1) を見よ。Ni に対する値 $\Delta p = -4.5 \times 10^{-2}$ ¹⁾, $\omega_s = -4.2 \times 10^{-4}$ ¹⁾, $v = sa^3$, $s = 1/4$, $a = 3.5 \text{ \AA}$, $\circ$ ⁷⁾ およびさきに与えた $W = 0.6 \text{ eV}$ ¹⁾ を用いると

$$-\kappa v\left(\frac{W'}{W}\right) \approx 1.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Kg}$$

と評価される。従って (23), (25) から前述のバンド parameter の値を用いて

$$\frac{1}{\tilde{D}} \frac{d\tilde{D}}{dp} \left(\text{in } 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Kg} \right) = \begin{cases} 1 + \frac{\left(\frac{J'}{W'} - \frac{J}{W}\right)}{\left(\frac{2J}{W} - 1\right) \frac{J}{W}} & \text{for } n \leq 0.6 \\ 1 + \left(1 - \frac{0.3}{n}\right) \frac{\left(\frac{J'}{W'} - \frac{J}{W}\right)}{\frac{J}{W} - \left(1 - \frac{0.3}{n}\right)} & \text{for } n > 0.6 \end{cases} \quad (27)$$

を得る。われわれは以前 ¹⁾ 自発体積磁歪の組成依存性から $J'/W' = 0.75$ と評価した。この値を用い、 $J/W = 0.91$ および 0.94 に対して (27) から各組成での $(d\tilde{D}/dp)/\tilde{D}$ を数値計算した。結果を Fig. 3 に示す。計算結果は $n \approx 1.4$ を境としての Ni-rich な領域での正值から、Fe-rich な領域での負値への移行、また前者の領域での組成依存性はゆるやかで、後者の領域では急であることなど、⁵⁾ 定性的によく再現しているが、値そのものは 1.5 桁ほど小さい。また、さきに述べたように、この計算では大きな n に対する C を過大評価しているので、実際には $dD/dp < 0$ の領域での組成依存性は計算結果よりも急であることが期待される。

比較のために、 $J'/W' \approx 1.0, 0.5, 0, -0.5$ の場合の、 $J/W = 0.91$ に対する計算結果も Fig. 3 に示しておいた。($J/W = 0.94$ に対する結果

もほぼ同じ傾向を示す。) $J'/W' = 0$ 及び -0.5 に対しては、負の寄与をする (23), (25) の第 2 項の絶対値が最初から第 1 項よりも大きいため、 dD/dp は全組成領域で負となる。 $J'/W' = 0.5$ に対しては、 n の増大と共に $n \approx 0.85$ ($J/W = 0.94$ のとき $n \approx 0.86$) 付近で正から負に符号をかえるが、実験⁵⁾ では $n \approx 1.3 - 1.4$ の所で符号をかえていそうである。 $J'/W' = 1.0$ のときは $(J'/W' - J/W) > 0$ となって、第 2 項の寄与も正となるため、全組成領域で dD/dp は正となり、かつ組成依存の傾向も逆となる。

われわれは以前、fcc Fe-Ni 系の自発体積磁歪の組成依存性から $J'/W' = 0.75$ と評価した¹⁾ が、以上のことから明らかなように、 D の圧力変化の組成依存性の定性的説明のためにも、 J'/W' に対してこの値をとらせるべきである。なお、 $J'/W' > 0$ は、 $dJ/dv < 0$ であることを意味する。

引用文献

- 1) A. Katsuki and K. Terao : J. Phys. Soc. Japan 26 (1969) 1109.
- 2) K. Terao and A. Katsuki : J. Phys. Soc. Japan 27 (1969) 321.
- 3) K. Terao and A. Katsuki : J. Phys. Soc. Japan 27 (1969) 826.
- 4) T. Izuyama and R. Kubo : J. appl. Phys. 35 (1964) 1074.
S. Doniach and E. P. Wohlfarth : Phys. Letters 18 (1965) 209.
- 5) J. C. Gustafson and T. G. Phillips : Phys. Letters 29A (1969) 273.
- 6) J. Kanamori : Prog. theor. Phys. 30 (1963) 275.
- 7) W. B. Pearson : Handb. of Lattice Spacings and Structures of Metals (Pergamon Press, 1964), p. 780
- 8) M. W. Stringfellow : 私信 (1966) なおこのデータは E. P. Wohlfarth : Quantum Theory of the Solid State,

(Ed. P. O. Löwdin, New York, Academic Press, 1966)

pp. 485 - 95

に引用されている。

- 9) S. A. Werner, E. Wiener, E. Gürmen and A. Arrott :
J. appl. Phys. 41 (1970) 1363.
- 10) A. Katsuki : Brit. J. appl. Phys. 18 (1967) 199.
- 11) H. Fujimori : J. Phys. Soc. Japan. 21 (1966) 1860.
S. Chikazumi, T. Mizoguchi, N. Yamaguchi and P. Beckwith
: J. appl. Phys. 39 (1968) 939.

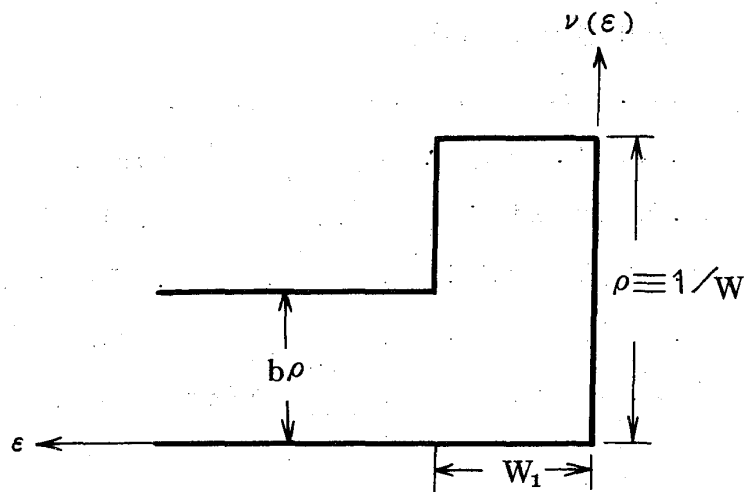


Fig. 1 fcc 3d バンドの特性をそなえた
最も単純化された状態密度

$$\nu(\epsilon) = \rho \equiv 1/W \quad \text{for } \epsilon \leq W_1$$

$$\nu(\epsilon) = b\rho \quad \text{for } \epsilon > W_1$$

$$0 < b < 1, \quad \rho W_1 \equiv n_0$$

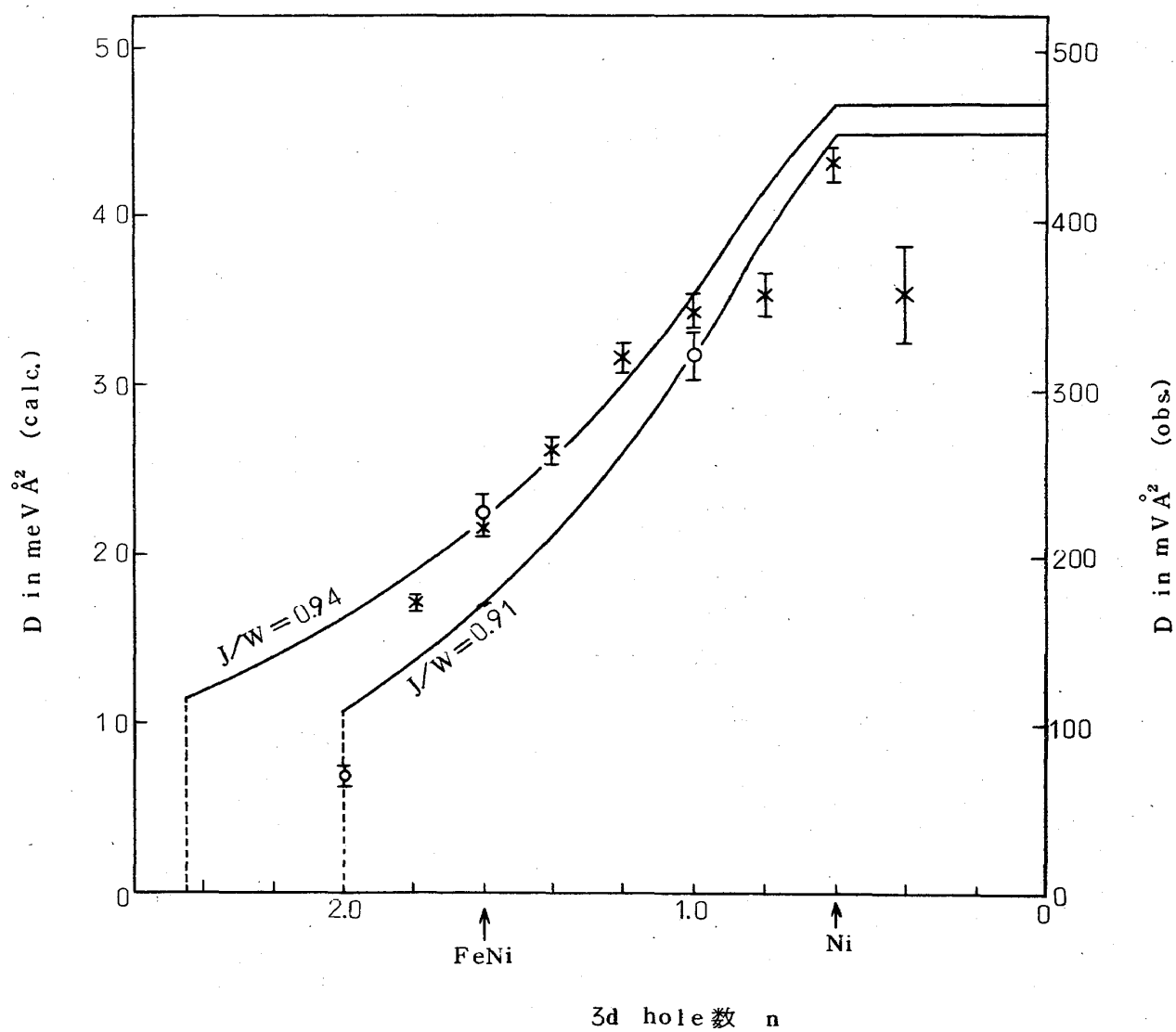


Fig 2 fcc Fe-Ni および Ni-Cu 合金の D

実線：計算値 * ϕ : 実験値 ^{8), 9)}

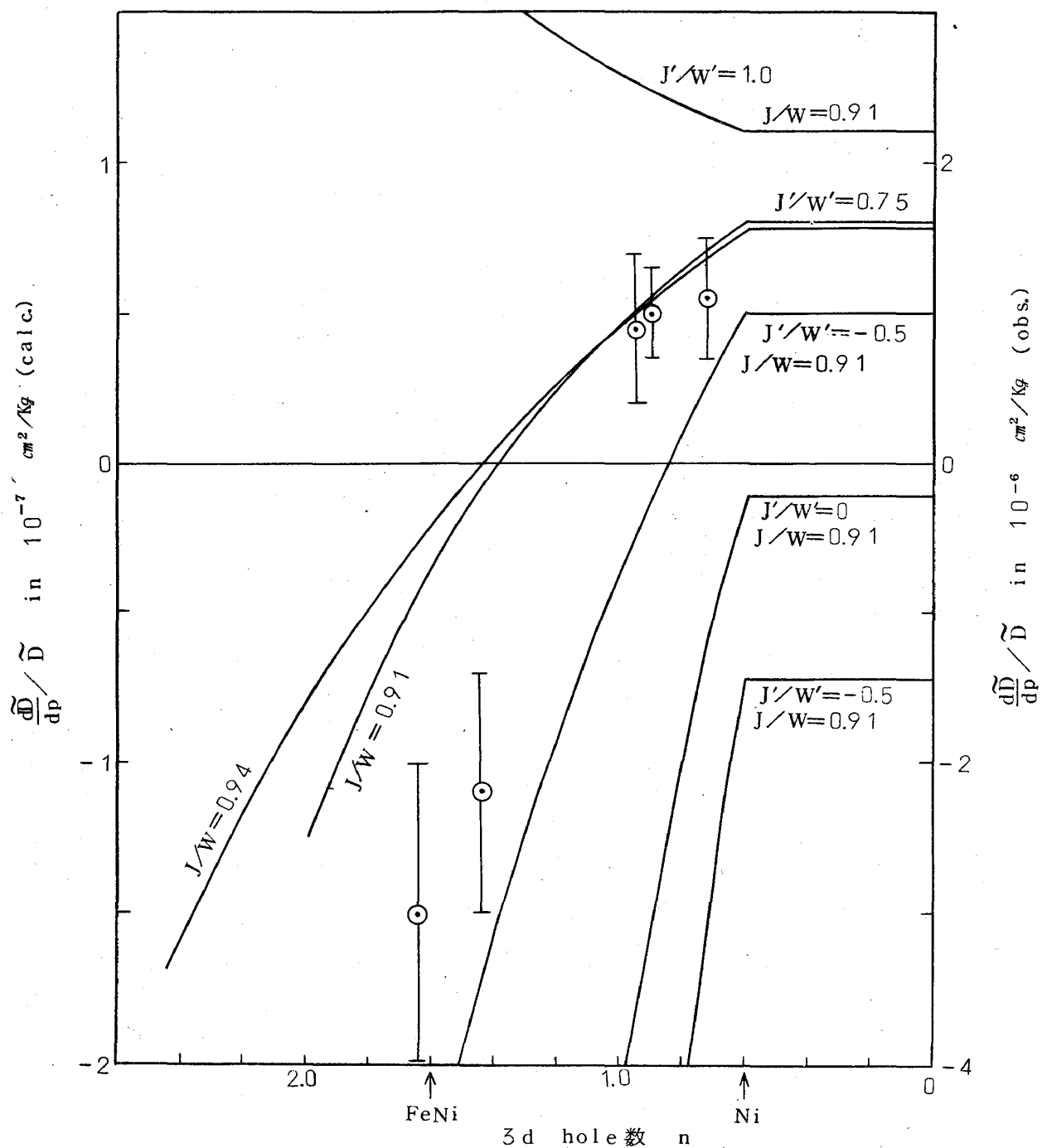


Fig 3 fcc Fe-Ni合金の $(d\tilde{D}/dp)/\tilde{D}$

実線：計算値 $\bigcirc$ ：実験値⁵⁾