

スピン軌道相互作用と

Ni, Pd および Pt の磁性

森 信 郎 (芝浦工大電子工学科)

(1月16日受理)

§ 1. 序 論

Friedel et al.¹⁾ は, Ni, Pd および Pt のエネルギーバンドとして, Fletcher²⁾ の与えた Ni のエネルギーバンドにスピン軌道相互作用をとり入れ, その相互作用の係数をそれぞれ Ni^+ , Pd^+ および Pt^+ イオンの係数に等しくとったものを近似的に与え, スピン軌道相互作用の効果の重要なことを指摘している。

この論文では, このエネルギーバンドをもとにして, Ni, Pd および Pt の常磁性帯磁率を計算し, 強磁性出現の条件について論じ, また Pd および Pt に強磁性不純物をごく微量混じた稀薄合金の Curie 温度, 巨大磁気能率および常磁性帯磁率を計算し, スピン軌道相互作用のこれらの金属に対する効果について検討する。

Pd および Pt また Pd および Pt 稀薄合金では, スピン軌道相互作用の効果が顕著に現われていて, 常磁性帯磁率にはスピン角運動量と軌道角運動量のまざった効果 χ_{so} が相当の寄与をする。またスピン軌道相互作用によるスピン角運動量の縮みの効果が, 強磁性出現の条件および Pd, Pt の稀薄合金の Curie 温度および巨大磁気能率の大きさに一つの寄与をする。この寄与は, この効果の小さい Ni には強磁性が現れ, この効果の大きい Pd および Pt には強磁性は現れないということおよび Pd 稀薄合金の Curie 温度は Pt 稀薄合金の Curie 温度より高く, 巨大磁気能率も前者の方が著しく大きいという実験事実と符合する。

§ 2 では, 久保・小幡³⁾ の与えた常磁性帯磁率の式を分子場の効果の存在する場合に拡張し, これらの金属の常磁性帯磁率の計算をおこなう。§ 3 では, これらの金属の強磁性の出現について論ぜられ, § 4 では, Pd および Pt 稀薄合金の Curie 温度, 巨大磁気能率および Pd 稀薄合金の常磁性帯磁率について計算される。最後に § 5 で結論と若干の議論がなされる。

スピン軌道相互作用と Ni, Pd および Pt の磁性

§ 2. Ni, Pd および Pt の常磁性帯磁率

久保・小幡³⁾によれば金属の常磁性帯磁率は近似的に次のように与えられる。

$$\chi_p = \chi_s + \chi_{so} + \chi_{orb} \quad (1)$$

ここで

$$\chi_s = \mu^2 \sum_{nn'} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{f(E_n(\mathbf{k})) - f(E_{n'}(\mathbf{k}))}{E_{n'}(\mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k})} |\langle n\mathbf{k} | 2\mathbf{S} | n'\mathbf{k} \rangle|^2 \quad (2)$$

$$\chi_{so} = \mu^2 \sum_{nn'} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{f(E_n(\mathbf{k})) - f(E_{n'}(\mathbf{k}))}{E_{n'}(\mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k})} [\langle n\mathbf{k} | \mathbf{L} | n'\mathbf{k} \rangle \langle n'\mathbf{k} | 2\mathbf{S} | n\mathbf{k} \rangle + c.c.] \quad (3)$$

$$\chi_{orb} = \mu^2 \sum_{nn'} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{f(E_n(\mathbf{k})) - f(E_{n'}(\mathbf{k}))}{E_{n'}(\mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k})} |\langle n\mathbf{k} | \mathbf{L} | n'\mathbf{k} \rangle|^2 \quad (4)$$

である。ただし μ は Bohr 磁子, $\mathbf{S}$ および $\mathbf{L}$ はそれぞれスピン角運動量および軌道角運動量を表わし, f はフェルミ分布函数を示す。 $E_n(\mathbf{k})$ および $|n\mathbf{k}\rangle$ はエネルギーバンドの固有値および固有函数を示し, n はバンド指数また $\mathbf{k}$ は波動ベクトルである。

式(1)は1電子近似のもとで tight binding の近似で導出されたものである。スピン常磁性帯磁率 χ_s はスピン角運動量よりの寄与であり, スピン軌道相互作用の効果のないときには Pauli のスピン常磁性帯磁率になる。軌道常磁性帯磁率 χ_{orb} は軌道角運動量よりの寄与である。 χ_{so} はスピン角運動量および軌道角運動量のまざった寄与でスピン軌道相互作用によって生ずる。

式(1)を分子場の効果の存在する場合に拡張しよう。金属中の1個の自由電子に着目し, これに外部磁場 $\mathbf{H}$ および分子場 $\mathbf{H}_{eff}$ が作用したときの Hamiltonian は次のように書かれる。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' \quad (5)$$

ここで

$$\mathcal{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) + \Lambda \quad (6)$$

$$\mathcal{H}' = \mu H (L + 2S) + 2\mu S H_{\text{eff}} \quad (7)$$

$V(\mathbf{r})$ は金属中の自由電子に働く静電ポテンシャル， Λ はスピン軌道相互作用の演算子である。なお(6)では簡単化のために反磁性の項を無視してある。

$\mathcal{H}'$ を摂動として議論しよう。

分子場 H_{eff} は次のように表わされる。

$$H_{\text{eff}} = -2\alpha N\mu \langle S \rangle \quad (8)$$

ここで α は分子場の係数， N は自由電子の総数または $\langle S \rangle$ は分子場および外部磁場によって誘起されたスピンの平均値である。

このとき自由エネルギー F は次のように与えられる。

$$F = N\zeta + \text{Tr } g(\mathcal{H}) \quad (9)$$

ここで ζ はフェルミ準位であり， $g(\mathcal{H})$ は次のように与えられる。

$$g(\mathcal{H}) = -kT \log (1 + \exp(\zeta - \mathcal{H})/kT) \quad (10)$$

これを用いれば密度行列 $\rho(\mathcal{H})$ が得られ，次のように展開される。

$$\rho(\mathcal{H}) = e^{(F - \mathcal{H})/kT} = \rho_0(\mathcal{H}_0) + \rho_1(\mathcal{H}'_1) + \dots \quad (11)$$

式(11)の第1項 $\rho_0(\mathcal{H}_0)$ は摂動の Hamiltonian $\mathcal{H}'$ を含まない項，また第2項 $\rho_1(\mathcal{H}'_1)$ はこの一次の項である。スピンの平均値 $\langle S \rangle$ は次のように与えられる。

$$\langle S \rangle = \text{Tr } [S \rho_1(\mathcal{H}'_1)] \quad (12)$$

tight binding の近似では摂動の Hamiltonian $\mathcal{H}'$ は波動ベクトル $\mathbf{k}$ に関して対角的であるから

$$\langle S \rangle = \frac{1}{2N} \sum_{nn'} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{f(E_n(\mathbf{k})) - f(E_n'(\mathbf{k}))}{E_n'(\mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k})} [\langle n\mathbf{k} | S | n'\mathbf{k} \rangle \langle n'\mathbf{k} | \mathcal{H}' | n\mathbf{k} \rangle + \text{c.c.}]$$

スピン軌道相互作用と Ni, Pd および Pt の磁性

$$= \frac{1}{2\mu N} \left(\frac{1}{2} \chi_{so} + \chi_s \right) H / (1 - \alpha \chi_s) \quad \text{----- (13)}$$

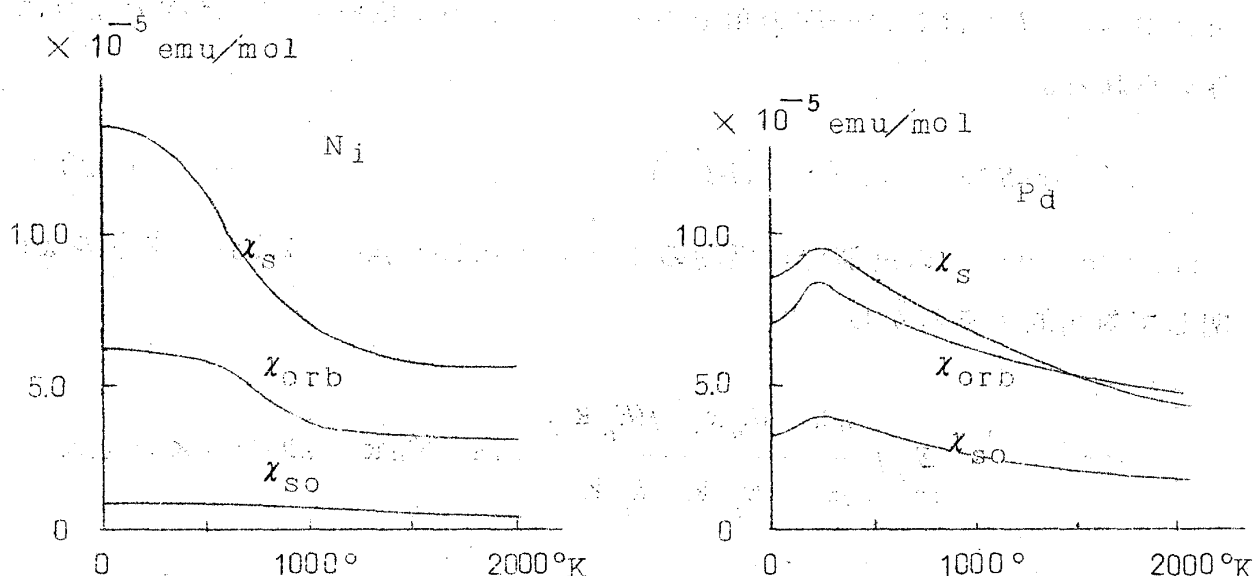
を得る。したがって金属の分子場の効果を考慮したときの常磁性帯磁率は次のようになる。

$$\begin{aligned} \chi &= N \text{Tr} [\mu (L+2S) \rho_1 (H')] / H \\ &= \frac{\mu}{2H} \sum_{nn'} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{f(E_n(\mathbf{k})) - f(E_{n'}(\mathbf{k}))}{E_{n'}(\mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k})} [\langle n\mathbf{k} | L+2S | n'\mathbf{k} \rangle \langle n'\mathbf{k} | \mu | n\mathbf{k} \rangle \\ &\quad + \text{c. c.}] \\ &= \chi_s + \chi_{so} + \chi_{orb} + \alpha \left(\frac{1}{2} \chi_{so} + \chi_s \right)^2 / (1 - \alpha \chi_s) \quad \text{---- (14)} \end{aligned}$$

次に Ni, Pd および Pt のエネルギーバンドとして Friedel et al. が近似的に与えたものを用い, これらの金属の常磁性帯磁率の計算をする。これらの金属の d hole の数は実験結果⁴⁾を参照し, それぞれ 0.54, 0.36 および 0.40 とする。

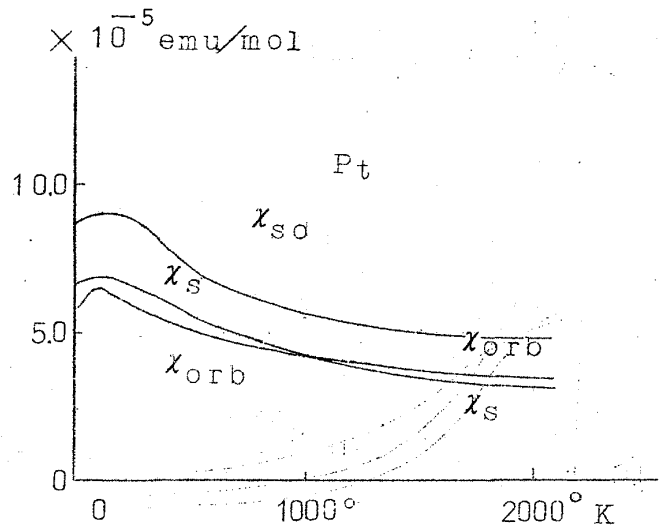
これらの金属の χ_s , χ_{so} および χ_{orb} の温度依存性を計算すると第1図のようになる。これらの金属では χ_s と χ_{orb} は大体同じ程度の大きさになる。

第1図 Ni, Pd および Pt の χ_s , χ_{so} および χ_{orb} の温度依存性



Ni 金属では χ_{so} は非常に小さく無視できる。Pd では χ_{so} の寄与がある程度存在し、Pt では χ_{so} は χ_s と同じ程度になる。いずれの金属でも χ_s 、 χ_{so} および χ_{orb} は温度依存性をもっている。

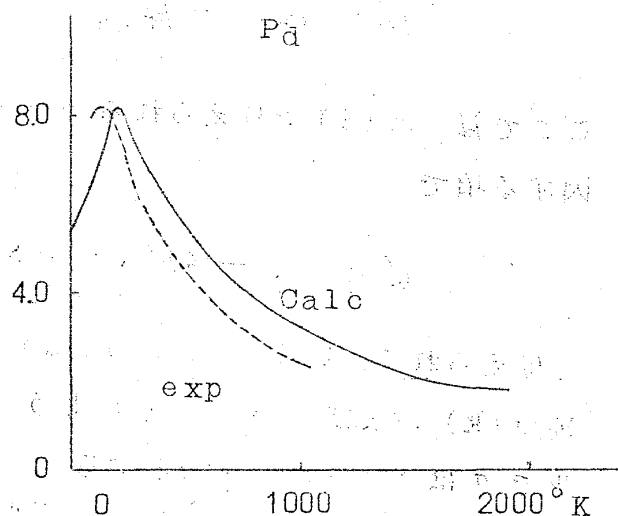
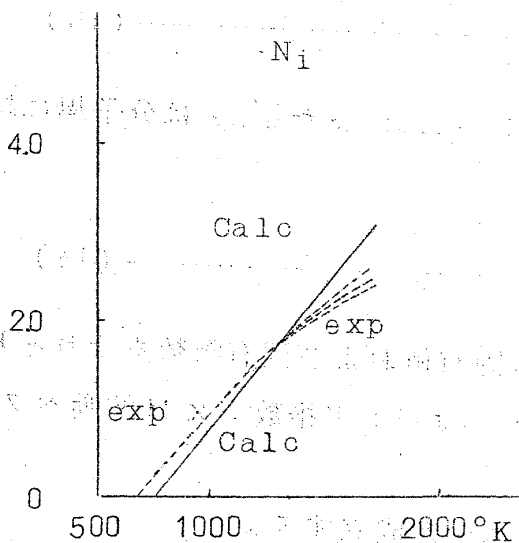
5) 常磁性帯磁率の計算値を実験値と比較するためには芯の電子および伝導電子による反磁性の寄与を考慮しなければならない。いまこれらの寄与をそれぞれ Cu^+ 、 Ag^+ および Au^+ イオンの芯の反磁性に等しいものとしよう。^{*} このとき Ni、Pd および Pt の常磁性帯磁率は第2図に示すように計算される。ここで採用した分子場の係数は第1表に示されている値で合理的な値と考えられる。計算結果は実験結果と定性的によく一致している。



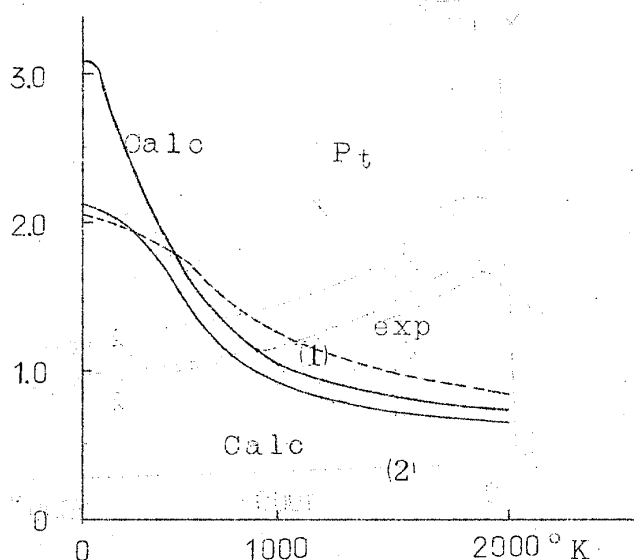
第2図 Ni、Pd および Pt の常磁性帯磁率の計算値と実験値との比較。実線は計算値、破線は実験値。

$\chi^{-1} (10^3 \text{ mol/emu})$

$\chi (10^{-4} \text{ emu/mol})$



3.11 $\chi (10^{-4} \text{ emu/mol})$



第 1 表 Ni, Pd および Pt の分子場係数

金 属	$\alpha \cdot 10^{-4} \text{ mol/emu}$
Ni	1.10
Pd	0.86
Pt (1)	0.75
Pt (2)	0.50

* tight binding の近似では伝導電子の反磁性は近似的に Landau の反磁性と Larmor の反磁性との和となる。Landau の反磁性はいまの場合十分小さく無視できる。Larmor の反磁性は芯の電子による反磁性と同じになりこれを芯の反磁性の方にくり入れてこのように近似する。

§ 3. Ni, Pd および Pt における強磁性の出現

金属が強磁性であるための条件を導き出そう。強磁性金属中の 1 個の自由電子に対する Hamiltonian は次のように書かれる。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{ex}}, \quad (15)$$

ここで $\mathcal{H}_0$ は (6) で与えられる band Hamiltonian また $\mathcal{H}_{\text{ex}}$ は分子場に起因する項で

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = -4\mu^2 N \alpha S \langle S \rangle, \quad (16)$$

と与えられる。いま Hamiltonian (15) の固有値および固有函数をそれぞれ $E_{n\sigma}(\mathbf{k})$ および $|n\mathbf{k}\sigma\rangle$ としよう。ここで n はバンド指数, $\mathbf{k}$ は波動ベクトルで σ はスピン状態を指定する。

このとき tight binding の近似で次の関係が成立する。

$$N = \sum_{n\sigma} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} f(E_{n\sigma}(\mathbf{k})) \quad (17)$$

$$\langle S \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n\sigma} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \langle n\mathbf{k}\sigma | S | n\mathbf{k}\sigma \rangle f(E_{n\sigma}(\mathbf{k})) \quad (18)$$

Curie 温度の近傍では分子場の項 (16) は band Hamiltonian (6) に対し摂動として取扱うことができる。band Hamiltonian の固有値および固有関数を (1) にならってそれぞれ $E_{n\sigma}(\mathbf{k})$ および $|n\mathbf{k}\sigma\rangle$ と書けば, (16) は波動ベクトル $\mathbf{k}$ に関し対角的であるが, バンド指数 n に関しては対角的ではないことから, 金属が強磁性であるための条件は次のようになる。

$$\alpha \chi_s > 1 \quad (19)$$

また Curie 温度は次の関係から決定される。

$$\alpha \chi_s = 1 \quad (20)$$

常磁性帯磁率の式 (14) より金属が常磁性であるための条件として

$$\alpha \chi_s < 1 \quad (21)$$

を得るが, これは条件 (19) および (20) と符合する。

§ 2 で定めた分子場の係数 α を用い Ni, Pd および Pt の $\alpha \chi_s$ の温度変化を図示すると第 3 図のようになる。この図は Pd および Pt は常磁性であり, Ni は (20) の関係で与えられる温度以下では強磁性を示し, この温度以上では常磁性であることを表わしていて実験事実と合致する。これらの金属でこのような差異の生ずる原因を考えてみよう。

分子場の係数は Ni が最大で, Pt が最小である。これはそれぞれの金属の格子常数の差異および 3d, 4d および 5d 電子の性質の差異にもとづくものである。 χ_s の値は Ni で最大, Pt で最小である。これはスピン軌道相互作用と d hole の数に関係する。いまの場合スピン軌道相互作用の効果が大きくなれば χ_s は小さくなり, また d hole の数が増加すれば χ_s の値は大きくなる。前者は主としてスピン軌道相互作用によるスピン角運動量の変形に

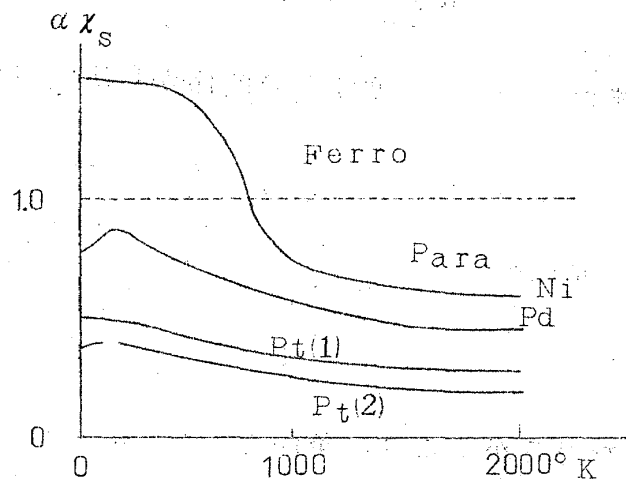
スピン軌道相互作用と Ni, Pd および Pt の磁性

もとづくものであり、^{*} 後者は主としてフェルミ準位の近傍の状態密度の形に関係している。

したがってスピン軌道相互作用はスピン角運動量の変形を通じて強磁性の出現に寄与をする。そして Pd および Pt は常磁性で Ni にのみ強磁性が現れるという事実の一因をなすことがわかる。このような事態の生ずる理由は次のようである。スピン軌道相互作用は+スピンおよび-スピンの混ざった状態をつくる傾向をもっている。この相互作用が顕著になってくるとスピン角運動量の大きさが減少し、交換相互作用が弱められる。その結果強磁性状態を形成することが困難になり、常磁性になる傾向が増加する。

第3図 $\alpha\chi_s$ の温度依存性。

Ni のみに強磁性が出現し、Pd および Pt は常磁性を示す。



^{*} 通常の強磁性出現の議論では、フェルミ準位における状態密度のスピン軌道相互作用による変化を問題にしているが、⁸⁾ 実際に計算してみるとこの変化はわずかである。

§ 4. 強磁性不純物を含む Pd および Pt 稀薄合金の磁性

⁹⁾ 志水・高橋 にしたがって、不純物原子は局在磁気能率をもち無秩序に分布しているものとする。そして局在磁気能率と d 電子、d 電子相互の間にはそれぞれ分子場の効果が働いているものとする。不純物原子に対し総数を N_i 、 g の値を g とし、 $\langle S_i \rangle$ は分子場または外部磁場によって誘起されたスピンの平均値とする。d 電子に対し総数、スピン角運動量および軌道角運動量を N_d 、 S_d および L_d とし、分子場または外部磁場によって誘起されたスピンの平均値を $\langle S_d \rangle$ とする。

はじめに強磁性状態について考察し，Curie 温度および不純物原子 1 個あたりの巨大磁気能率を計算しよう。これらの稀薄合金中の自由電子の Hamiltonian は次のように書かれる。

$$H = H_0 + H_{ex} \quad (22)$$

ここで H_0 は (6) で与えられた band Hamiltonian で H_{ex} は d 電子および局在磁気能率が作る分子場に起因する項で

$$H_{ex} = -4\mu^2 (rN_i \langle S_i \rangle + \alpha N_d \langle S_d \rangle) S_d \quad (23)$$

と与えられる。 α および r はそれぞれ d 電子間および d 電子と局在磁気能率の間の分子場の係数である。

Hamiltonian (22) の固有函数をそれぞれ $E_{n\sigma}(\mathbf{k})$ および $|n\mathbf{k}\sigma\rangle$ で表わそう。ここで $n, \mathbf{k}$ および σ はそれぞれバンド指数，波動ベクトルおよびスピン状態を与える。tight binding の近似では次の関係式が成立つ。

$$N_d = \sum_{n\sigma} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} f(E_{n\sigma}(\mathbf{k})) \quad (24)$$

$$N_d \langle S_d \rangle = \sum_{n\sigma} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \langle n\mathbf{k}\sigma | S_d | n\mathbf{k}\sigma \rangle f(E_{n\sigma}(\mathbf{k})) \quad (25)$$

$$M_i = N_i g \mu \langle S_i \rangle = N_i g \mu S_i B_S [4\mu^2 r N_d \langle S_d \rangle / kT] \quad (26)$$

$$M_d = \sum_{n\sigma} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \mu \langle n\mathbf{k}\sigma | L_d + 2S_d | n\mathbf{k}\sigma \rangle f(E_{n\sigma}(\mathbf{k})) \quad (27)$$

ここで M_i は不純物原子全体の磁気能率であり， M_d は d band の分極によって生じた磁化である。

式 (24)，(25) および (26) を用い強磁性出現の条件を導出したときと同じ計算をすれば，この稀薄合金の Curie 温度を与える次の関係式を得る。

$$T_C = \frac{4N_i \mu^2 S_i (S_i + 1)}{3k} \left[\frac{r^2 \chi_s}{1 - \alpha \chi_s} \right] T - T_C \quad (28)$$

スピン軌道相互作用と Ni , Pd および Pt の磁性

次に 0°K における不純物原子 1 個あたりの巨大磁気能率の大きさを算出しよう。稀薄合金では d 電子のスピン分極に関して次の関係を得る。

$$N_d \langle S_d \rangle = \chi_S (r N_i S_i + \alpha N_d \langle S_d \rangle) = r N_i S_i \chi_S / (1 - \alpha \chi_S) \quad (29)$$

したがって不純物原子 1 個あたりの巨大磁気能率の大きさ σ は軌動角運動量による効果を考慮して

$$\sigma = g \mu S_i + 2 \mu r S_i \left[\frac{\frac{1}{2} \chi_{SO} + \chi_S}{1 - \alpha \chi_S} \right]_{T=0} \quad (30)$$

となる。

ここで Pd および Pt 稀薄合金の Curie 温度および巨大磁気能率を数値計算してみる。志水 et al.⁹⁾ の結果を参照し、局在磁気能率の g の値を 2.0 ととり、また $\text{Pd}-\text{Co}$, $\text{Pd}-\text{Fe}$, $\text{Pt}-\text{Co}$ および $\text{Pt}-\text{Fe}$ 稀薄合金の不純物原子のスピン量子数 S_i をそれぞれ 1, $\frac{3}{2}$, 1 および 2 ととる。ここで分子場の係数 α として第 1 表にあげた Pd および Pt の常磁性帯磁率の解析によって得られた値を用い、 r として第 2 表に示された値を用いると第 4 図および第 5 図に示したような Curie 温度および巨大磁気能率の不純物原子の組成依存性をうる。これらの計算値は実験値と定性的に一致し、ここで採用された分子場の係数 r の値も合理的な値であると考えられる。

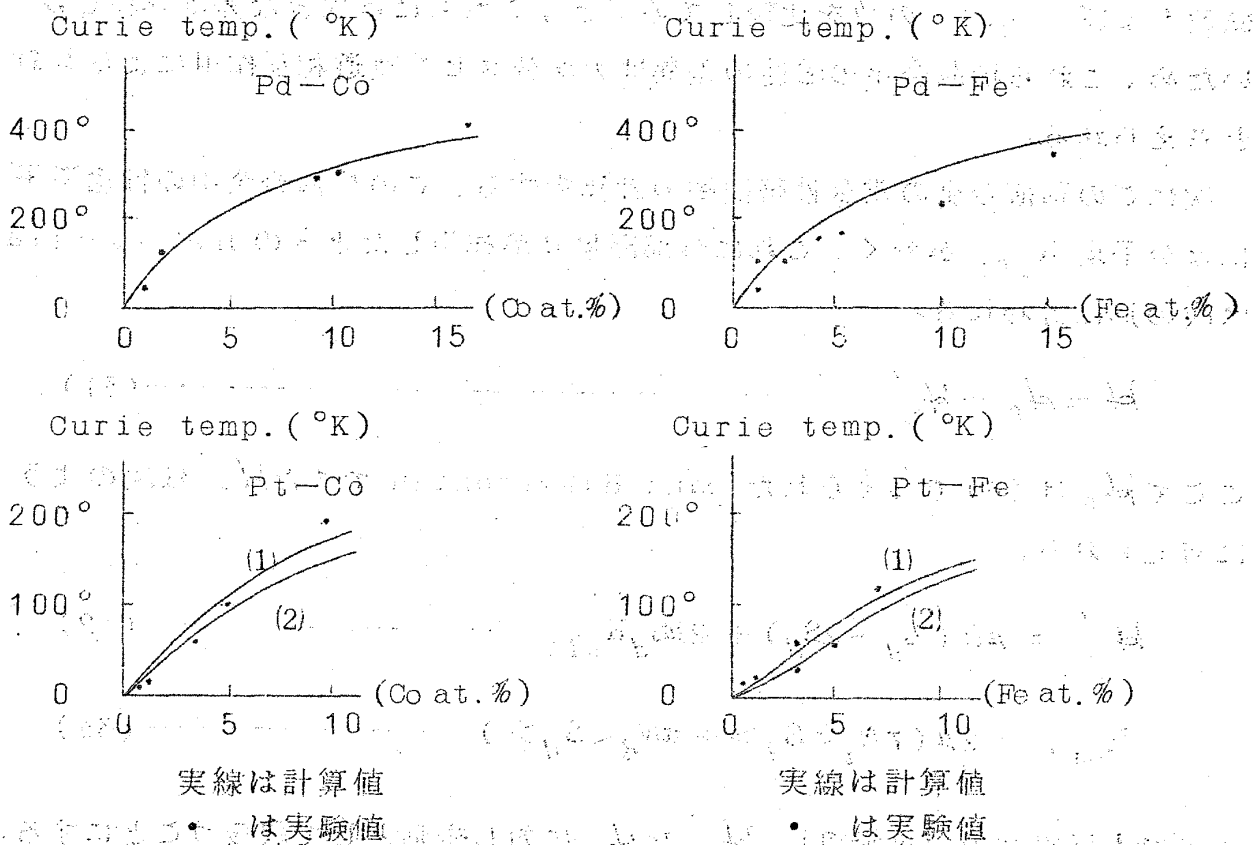
Pt の分子場の係数 α は Pd の値よりも小さい。 Pd の χ_S は Pt より大きい。このことは Pd 稀薄合金の Curie 温度は Pt 稀薄合金のものよりも高く、 Pd 稀薄合金の巨大磁気能率は Pt 稀薄合金のものよりも大きいという実験事実を定性的によく説明する。

スピン軌道相互作用はこれらの量に χ_S および χ_{SO} の項を通じて寄与をする。この相互作用によるスピン角運動量の変形が Pd および Pt 稀薄合金の Curie 温度および

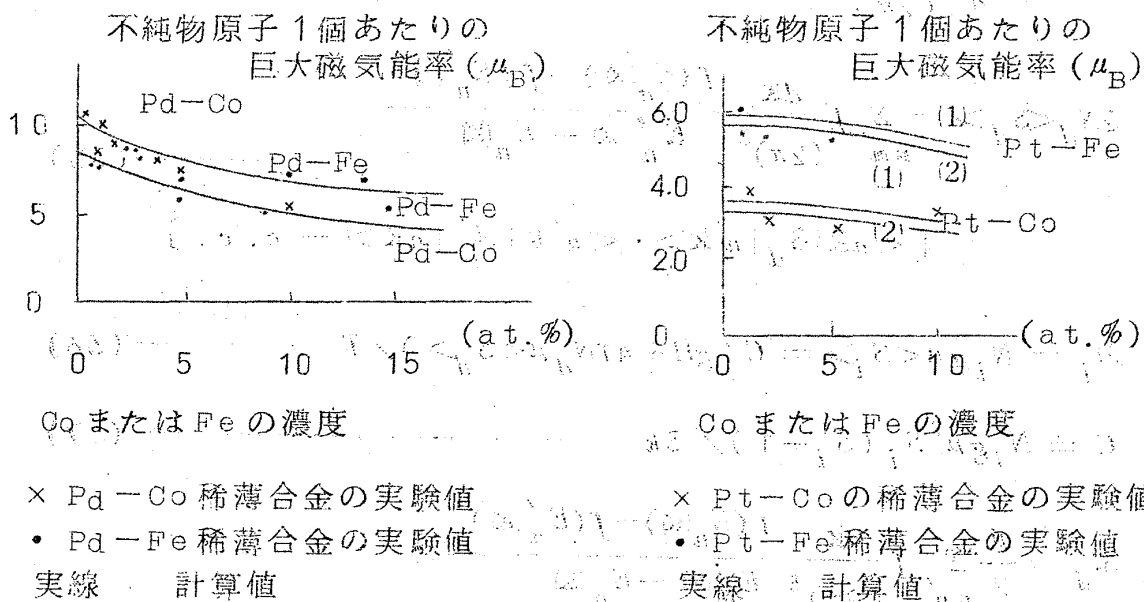
稀薄合金	$r \cdot 10^{-4} \text{ mol/emu}$
$\text{Pd}-\text{Co}$	0.37
$\text{Pd}-\text{Fe}$	0.27
$\text{Pt}-\text{Co}$ (1)	0.37
(2)	0.40
$\text{Pt}-\text{Fe}$ (1)	0.20
(2)	0.23

第 2 表 Pd および Pt 稀薄合金における r の値 Pt 合金の (1), (2) は第 1 表の Pt の α の値の (1), (2) に対応する。

第4図 PdおよびPt稀薄合金のCurie温度の不純物の濃度依存性



第5図 PdおよびPt稀薄合金の巨大磁気能率の不純物の組成依存性



スピン軌道相互作用と Ni , Pd および Pt の磁性

巨大磁気能率の差異を生ぜしめる一因となる。実際 Pd および Pt の分子場の係数および d hole の数を比較してみると, これらには大きな差は存在しないため, これら稀薄合金の磁性の差異は大部分スピン軌道相互作用によるものと考えられる。

次にこの稀薄合金の常磁性帯磁率の計算をする。この稀薄合金中の自由電子には分子場 H_{eff} が働く。これに外部磁場 H が作用したときの Hamiltonian は次の形に書われる。

$$H = H_0 + H_p' \quad (31)$$

ここで H_0 は (6) で与えられた band Hamiltonian でまた H_p' は次のように与えられる。

$$H_p' = \mu H (L_d + 2S_d) + 2\mu S_d H_{\text{eff}} \quad (32)$$

$$H_{\text{eff}} = 2\mu (rN_i \langle S_i \rangle + \alpha N_d \langle S_d \rangle) \quad (33)$$

ここでも反磁性の項を無視し, H_p' を H_0 に対し摂動として取扱うことにする。このとき (24) ~ (27) の関係式は次のように書かれる。

$$N_d = 2 \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} f(E_n(\mathbf{k})) \quad (34)$$

$$2N_d \langle S_d \rangle = \sum_{nn'} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{f(E_n(\mathbf{k})) - f(E_{n'}(\mathbf{k}))}{E_{n'}(\mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k})} \quad (35)$$

$$[\langle n\mathbf{k} | S_d | n'\mathbf{k} \rangle \cdot \langle n'\mathbf{k} | H_p' | n\mathbf{k} \rangle + c. c.]$$

$$M_i = N_i g \mu \langle S_i \rangle = C (gH + 4rN_d \mu \langle S_d \rangle) / T \quad (36)$$

$$C = N_i g \mu^2 S_i (S_i + 1) / 3k \quad (37)$$

$$M_d = \frac{\mu}{2} \sum_{nn'} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{f(E_n(\mathbf{k})) - f(E_{n'}(\mathbf{k}))}{E_{n'}(\mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k})} \quad (38)$$

$$\cdot [\langle n\mathbf{k} | \mathbf{L}_d + 2\mathbf{S}_d | n'\mathbf{k} \rangle \langle n'\mathbf{k} | \mathbf{L}_p' | n\mathbf{k} \rangle + c.c.]$$

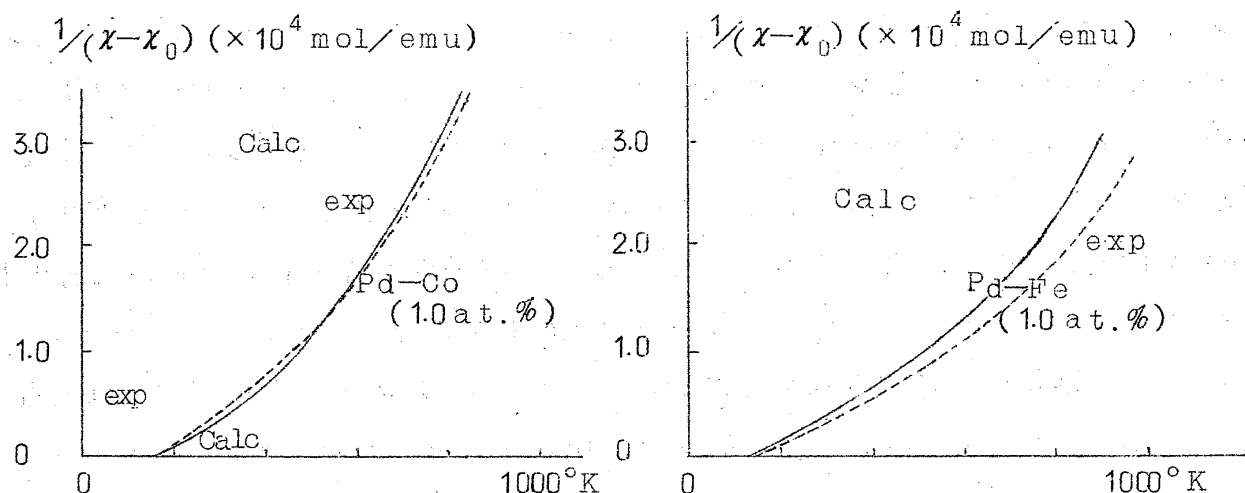
これらの方程式を解くと次式を得る。

$$M_d/H = \chi_s + \chi_{so} + \chi_{orb} + \frac{\frac{1}{2}\chi_{so} + \chi_s}{1 - \alpha\chi_s - \frac{4N_i\mu^2 S_i(S_i+1)}{3kT} r^2 \chi_s} \cdot \left[(gr(1 - \alpha\chi_s) + 2r^2(\frac{1}{2}\chi_{so} + \chi_s)) \frac{2N_i\mu^2 S_i(S_i+1)}{3kT} - (39) \right]$$

$$+ \alpha \left(\frac{1}{2}\chi_{so} + \chi_s + \frac{2N_i g \mu^2 S_i(S_i+1)}{3kT} r \chi_s \right) \\ M_i/H = \frac{N_i g \mu^2 S_i(S_i+1)}{3kT} \frac{gr(1 - \alpha\chi_s) + 2r(\frac{1}{2}\chi_{so} + \chi_s)}{1 - \alpha\chi_s - \frac{4N_i\mu^2 S_i(S_i+1)}{3kT} r^2 \chi_s} \quad (40)$$

ここで(39)および(40)の和をとれば、この稀薄合金の常磁性帯磁率を求めることができる。

第6図 1at.%のCoまたはFeを含んだPd稀薄合金の常磁性帯磁率の温度依存性、実線は計算値、破線は実験値。



スピン軌道相互作用と Ni, Pd および Pt の磁性

局在磁気能率の g の値, 不純物原子のスピン量子数および分子場の係数に対して Curie 温度および巨大磁気能率の計算のときと同じ値をとって 1 at. % の Co または Fe を含む Pd 稀薄合金の常磁性帯磁率を計算すると第 6 図に示すような結果を得る。ここで χ_0 は § 2 で計算した Pd の常磁性帯磁率である。¹¹⁾ 計算値は実験値と定性的に一致する。

Pd 稀薄合金の常磁性帯磁率には χ_{so} の寄与が相当ある。Pt 稀薄合金の常磁性帯磁率においても χ_{so} は重要な役割を演ずる。

§ 5. 結論と議論

この論文でおこなった計算結果をまとめると次のようになる。

Pt, Pt および Pd, Pt の稀薄合金ではスピン軌道相互作用による効果が顕著に現われていて, スピン角運動量と軌道角運動量のまざった効果 χ_{so} の寄与が相当存在する。また χ_s と同程度の軌道角運動量よりの寄与 χ_{orb} も存在する。

Ni, Pd および Pt の強磁性の出現に対し通常はスピン軌道相互作用による状態密度の変化に注目されているが,⁸⁾ スピン角運動量の縮みによる効果が重要である。このほかに分子場の係数の大小および d hole の数に関係する。また Pd および Pt に強磁性不純物を微量混じたいわゆる Pd および Pt の稀薄合金の Curie 温度および巨大磁気能率にも χ_s のスピン軌道相互作用による変形が寄与し, Pd 稀薄合金では Curie 点が高く, 巨大磁気能率の大きいことが説明される。

次にこの論文でおこなった計算の精度についてふれておこう。Friedel et al. の与えたエネルギーバンドは Ni に対する Fletcher のエネルギーバンドをもとにし, スピン軌道相互作用を tight binding の近似で導入し, その相互作用の係数をそれぞれ Ni^+ , Pd^+ , および Pt^+ イオンのものに等しくとったものである。したがってこのエネルギーバンドは Ni, Pd および Pt の格子定数の相異および 3d, 4d および 5d 電子の性質の相異ならびに芯の相異にもとづくエネルギーバンドの差異を無視してある。また s-d hybridization の効果も考慮されていない。Fletcher のエネルギーバンドは最近¹²⁾ の Ni のエネルギーバンドの計算結果と比較すると, バンド幅が小さく, 状態

密度が高く出すぎている。久保・小幡の常磁性帯磁率の取扱いはスピン角運動量および軌道角運動量の寄与を tight binding の近似で考慮している。またわれわれの計算では反磁性の寄与として大きっぱに芯の反磁性の寄与をとり、自由電子の Landau および Larmor の反磁性を正しく考慮しなかった。そのようなわけで、この論文での計算は金属中のスピン軌道相互作用の効果を atomic な対応において論じている。したがってこの論文での結論はあくまで定性的なものであって、定量的な結果を得るためには更に検討してみる必要がある。すなわちエネルギーバンドとして s-d hybridization を考慮した正しいものを用いること、またスピン軌道相互作用の効果も正しく取扱い、相互作用の係数についてもよく検討してみる必要がある。更に反磁性の項についても正確な取扱いをする必要があり、この点については最近幾つかの理論的な結果¹³⁾が発表されているが、結果の式がこみいっていて、数値計算には適さないようつある。

¹⁴⁾ 志水 et al. は低温の金属・合金の電子比熱から自由電子の状態密度を算出し、これを用いて Ni, Pd および Pt の常磁性帯磁率の解析をおこなった。彼等はこの状態密度を用いて Pauli のスピン常磁性帯磁率を計算し、これに分子場の効果を考慮し、次の式にしたがって

$$\chi_p = \frac{\chi_s}{1 - \alpha \chi_s} + \chi_o$$

実験値を解析し、それぞれの金属・合金の分子場の係数 α および χ_o の値を推定した。式 (41) か (14) に反磁性の寄与を加えたものになるわけで、この両者を比較するとこの解析はスピン軌道相互作用の効果の小さい場合には正しい。したがって Ni およびその合金の場合には適用するがスピン軌道相互作用の大きい Pd, Pt およびその合金では χ_{sc} の効果が存在し、また χ_s の Pauli のスピン常磁性帯磁率よりのズレも無視できなくなるため正しくなくなる。Pd および Pt 稀薄合金の解析についてもこの点の修正が必要になる。

文 献

- 1) J. Friedel, P. Lenglard and G. Lemaire: J. Phys. Chem. Solids 25 (1964) 781
- 2) G.C. Fletcher: Proc. Phys. Soc. A65 (1952) 192.
- 3) R. Kubo and Y. Obata. J. Phys. Soc. Japan 11 (1956) 547.
- 4) see for instance, C. Kittel: Introduction to Solid State Physics 2nd. ed. (John Wiley, New York, 1956) p.407 (Table 15.1) and p.413 (Table 15.3). (Ni)
J.J. Vuillemin and M.G. Priestley: Phys. Rev. Letters 14 (1965) 307. (Pd)
J.J. Vuillemin: Phys. Rev. 144 (1966) 366. (Pd)
J.B. Ketterson, M.G. Priestley and J.J. Vuillemin: Phys. Letters 20 (1966) 452. (Pt)
- 5) E.M. Terry: Phys. Rev. 9 (1917) 394. (Ni)
M. Fallot: J. Phys. radium 5 (1944) 153 (Ni)
Y. Nakagawa: J. Phys. Soc. Japan 11 (1956) 855 (Ni)
M.J. Wucher: Ann. Physique 7 (1952) 317; Compt. rend. 242 (1956) 1143. (Pd)
F.E. Hoare and J.C. Matthews: Proc. Roy. Soc. 212A (1952) 137.
H. Kojima, R.S. Tebble and D.E.G. Williams: Proc. Roy. Soc. 260A (1961) 237. (Pd および Pt)
D.W. Budworth, F.E. Hoare and J. Preston: Proc. Roy. Soc. 257A (1960) 250 (Pt)
- 6) J.H. Van Vleck: The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities (Oxford University Press London, (1932) 225.
- 7) A.H. Wilson: Proc. Camb. Phil. Soc. 49 (1953) 292.
- 8) J. Kanamori: Prog. theor. Phys. 30 (1963) 375.

- L.Hodges, H.Ehrenreich and N.D.Lang: Phys. Rev. 152
(1966) 505.
- 9) T.Takahashi and M.Shimizu: J.Phys. Soc. Japan 20
(1965) 26 and 21 (1966) 681.
- 10) R.M.Bozorth, P.A.Wolff, D.D.Davis, V.B.Compton and
J.H.Wernick: Phys. Rev. 122 (1961) 1157.
G.Grube and O.Winkler: Z.Elektrochem. 41 (1935) 52.
R.M.Bozorth, D.D.Davis and J.H.Wernick: J.Phys. Soc.
Japan 17 Suppl. B-I (1962) 112.
A.M.Clogston, B.T.Matthias, M.Peter, H.J.Williams,
E.Corenzwit and R.C.Sherwood: Phys. Rev. 125
(1962) 541.
J.Crangle: Phil. Mag. 5 (1960) 335.
J.Crangle and W.R.Scott: J.appl. Phys. 36 (1965) 921.
- 11) D.Gerstenberg: Ann. Physik 2 (1958) 236.
- 12) J.Yamashita, M.Fukuchi and S.Wakoh: J.Phys. Soc.
Japan 18 (1963) 999.
S.Wakoh and J.Yamashita: J.Phys. Soc. Japan 19 (1964)
1342.
S.Wakoh: J.Phys. Soc. Japan 20 (1965) 1894.
- 13) J.E.Hebborn and E.H.Sondheimer: J.Phys. Chem. Solids
13 (1960) 105.
L.M.Roth: J.Phys Chem. Solids 23 (1962) 433.
E.I.Blount: Phys. Rev. 126 (1962) 1636.
J.E.Hebborn, J.M.Luttinger, E.H.Sondheimer and
P.J.Stiles: J.Phys. Chem. Solids 25 (1964) 741.
- 14) M.Shimizu, T.Takahashi and A.Katsuki: J.Phys. Soc.
Japan 18 (1963) 240 and 801.
M.Shimizu and A.Katsuki: J.Phys. Soc. Japan 19 (1964)
614 and 1135.

スピン軌道相互作用と Ni , Pd および Pt の磁性

H. Kimura, A. Katsuki and M. Shimizu: J. Phys. Soc.

Japan 21 (1966) 307.