展望

インバー磁性(3)

インバー磁性と低スピン状態

Magnetic Anomalies and Low Spin State Model of Invar

松井正顕 名古屋大学工学部

Masaaki Matsui Faculty of Engineering, Nagoya University

After analyzing the thermal expansion coefficient (α_{exp}) using Grüneisen equation, a low spin state model is introduced to explain the high temperature anomalies of α_{exp} of Invar. Assuming an energy distribution of the low spin state and the distribution of the Zeeman splittings of the high spin state, the calculation of a molecular field approximation reproduces the anomalous deviation of the isothermal magnetization curve from the Brillouin function. The anomalous volume change obtained from the analysis of α_{exp} are well explained by the model. The temperature dependence of the internal field distribution of Invar is also described. For the other magnetic anomalies of Fe-Ni Invar and magnetic properties of Fe-Pt and Fe-Pd Invar alloys, qualitative interpretations from a standpoint of the low spin state model are also described. The possibilities of the low spin state of Fe atom in Invar alloys are discussed.

§1 はじめに

面心立方晶 (fcc) のインバー合金では、いずれも Fe 濃度の増加に伴い、平均の原子磁気モーメントが上昇するが、キュリー温度 (θ_f) は減少する。ところが、Fe を 62 % 以上含有する Fe-Ni インバーの場合、磁気モーメントは急激に減少し、スレーター・ポーリング曲線から著しく落ち込む¹⁾。さらに fcc 相を完安化するために Mn を添加して、平均最外殻電子数 e/a を減少させると、強磁性は消失して反強磁性となる²⁾。他の Fe を含む fcc 強磁性合金もほとんどこの領域 ($e/a = 8.5 \sim 8.7$) で強磁性が消失し³⁾反強磁性となるか、または bcc (時には bct あるいは fct) 相へ構造相転移 (マルテンサイト変態) を起こす。インバーはその境界付近にあり、fcc の強磁性が不安定となるきわどい組成を持つ合金であるといえる。そしてその磁気的性質も純鉄の γ 相の磁性と密接に関連している。

インバーはもちろん室温付近の熱膨張係数が非常に小

さいことに、その名の由来がある。またインバーは磁気体積効果の大きい合金であるともいえる。磁性の異常と熱的性質あるいは弾性の異常との関連を考察することがインバー問題の原点であるが、そこで忘れてはならないことは純鉄の γ 相の Fe 原子と、Fe 合金の γ 相中の Fe 原子とが、状態図上で連続的な γ 相内でどのような形で存在するかを検討することである。つまりインバーの異常はその組成においてのみ突然起こるのか、または γ 相 Fe 合金の問題の中の 1 つとしてとらえた方が良いのかということである。インバー特性の解釈については、古くから多くの提案がなされているが、小稿では後者の立場から、インバー合金中の低スピンを持つ Fe 原子による磁性と熱的性質の変化を以下に述べることにする。

§2 fcc 相中の Fe の低スピン状態

純鉄は低温では bcc であるので、 γ 相の磁性を低温に

図1 Fe-Ni 合金の格子定数^{11,12,13)}.
Lattice constant of Fe-Ni alloys.^{11,12,13)}

において直接研究することはできない。しかし過飽和に Fe を固溶した Cu-Fe 合金中に析出した γ 相の Fe は、中性子回折⁴⁾、メスバウアー効果⁵⁾ の実験などにより、co-linear な反強磁性構造 ($T_N \approx 67\text{K}$, $\mu = 0.7 \mu_B$) を持つと考えられている。また Fe-Mn⁶⁾、Fe-Co-Mn⁷⁾ 合金の磁性を純鉄の γ 相へ外挿した場合も同様な結果が得られている。一方、Fe-Ni 合金中 (40%Ni 以上) では Fe 原子は $2.8 \sim 3.0 \mu_B$ ⁸⁾ を持つ。Fe-Pt、Fe-Pd 合金の平均磁気モーメントは Fe-Ni と同様にスレーター・ポールリング曲線上に乗るが、その直線部分を純鉄へ外挿した場合も $2.7 \sim 2.8 \mu_B$ が得られる。このように γ 相中の Fe 原子には、磁気モーメントの小さい (低スピン) 反強磁性と、磁気モーメントの大きい (高スピン) 強磁性の 2 種類が考えられる。そして Fe-Ni 合金中の高スピンの Fe と純鉄の低スピンの Fe とは状態図上では、高温において連続しているにもかかわらず、インバー領域において強磁性が不安定となるのである。

純鉄の γ 相の格子定数も γ 相固溶体より外挿して見積ることができる。Fe-C 系 γ 相では C の濃度 x (wt%) に対して a (Å) = $3.555 + 0.044 x$ ⁹⁾、Fe-N 系では N 濃度 x (wt%) に対して a (Å) = $3.571 + 0.031 x$ ¹⁰⁾ と記述できる。また Fe-Mn、Fe-Co-Mn 合金などの γ 相 Fe 合金の格子定数とネール温度の関係からも、 γ -Fe の格子定数は $3.57 \sim 3.58 \text{ Å}$ となる⁷⁾。こうして反強磁性の低スピンの Fe の格子定数は $3.57 \pm 0.01 \text{ Å}$ であると考えられる。ところが図 1 に示すように Fe-Ni 合金の格子定数の組成変化^{11,12,13)} は、Ni 側から Fe 濃度の増加と共に直線的に増大し、インバー領域において急に減少する。そこはちょうど強磁性が不安定となるきわどい組成にあたる。そして 0 K における格子定数の直線部分を点線のように純鉄に外挿すると、約 3.64 Å が得られる。Fe-Pt、Fe-Pd 合金の格子定数に関しても外挿により同様な値を得ることができる¹⁴⁾。こうして強磁性の高スピン状態では Fe の格子定数は $3.64 \pm 0.01 \text{ Å}$ 程度と推定され、2 つのスピンの状態に対応して格子定数も異なっていることがわかる。

さて R. J. Weiss¹⁴⁾ によれば、純鉄の $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態点近傍の電気抵抗の圧力依存性を測定した結果、格子振動の非調和項を除いた磁気項 ρ_m に関して、 $\rho_{m,\gamma}$ は圧力と共に減少するが、 $\rho_{m,\alpha}$ はほとんど変化がない。そして常圧下では両者に差がない。この現象に対して Weiss らは次のような説明をした。 γ 相では低スピン状態が基底状態であるが、1,200 K 近傍ではショットキイ型の熱励起により、高スピンの Fe がほとんどを占める。 α 相は高スピン状態であるので、常圧下の ρ_m には差がない。高

図 2 Fe-34.6%Ni インバー合金の熱膨張係数の温度変化^{16,18)}. α_l は Grüneisen の式から得られた。

Temperature dependence^{16,18)} of thermal expansion coefficient of Fe-34.6%Ni Invar alloy. The coefficient α_l was calculated by means of Grüneisen equation.

図 3 Fe-Ni 合金の高温の熱膨張係数の解析より得られた Grüneisen の式のパラメーターの組成変化^{16,18)}. composition dependence^{16,18)} of parameters of the Grüneisen equation obtained from the analysis of the high temperature thermal expansion coefficient of Fe-Ni alloys.

圧下では原子容の小さい低スピン状態が安定となり、高スピンの Fe の数が減少するので、 γ 相の ρ_m のみが減少する。Weiss の仮説はそのまま Fe-Ni インバーの磁性と格子定数の温度変化の説明に適用された¹⁵⁾。インバー合金では高スピン状態が基底状態であるが、温度上昇と共に低スピンの Fe が現われ、格子が収縮するので、熱膨張係数が小さくなると考えたのである。また平均原子磁気モーメントの減少に関しては、低スピン状態が基底状態になる組成で、一次変態的に強磁性から反強磁性へ転移するとした。

Weiss の考え方は一般的には受け入れられにくいものであった。しかし後述のように、われわれのインバーの熱膨張係数の解析では、 θ_f 以上の高温にも異常熱膨張

係数が残っており、それが Weiss のショットキ型の関数に良く乗る。つまり何らかの熱励起過程による変化が高温に存在することになり、インバー問題としては大変興味ある考え方と言える。ただ Weiss の仮説そのままではモデルが単純すぎて、後述のように実験値に対する定量的な議論には適当でない。以下にインバー合金中に Fe の低スピン状態を仮定して、われわれが最近行なったインバー特性の解釈¹⁶⁻²⁰⁾について述べる。

§3 熱膨張係数の解析¹⁶⁻¹⁸⁾

Fe-Ni 合金の熱膨張係数は White²¹⁾, Zakharov²²⁾, 丹治²³⁾などによって詳細に測定されている。図2に Fe-34.6%Ni インバー合金の熱膨張係数を示す。実験値 (α_{exp}) は、低温で $d\alpha/dT < 0$ であるが、その後 α_{exp} は正となり、 θ_f 以下で極小をつくり、高温では大きな値となるというように複雑な温度変化をする。格子振動の寄与 α_l とインバーの異常熱膨張係数 α_a を用いれば、実際には $\alpha_{\text{exp}} = \alpha_l + \alpha_a$ と考えられる。

一般に格子振動の非調和項 α_l は、圧縮率の温度変化を考慮して、Grüneisen²⁴⁾の式で表わされる。

$$\alpha_l(T) = C_{v,l}/3Q_0 \left(1 - \frac{m+n+3}{6} - \frac{E}{Q_0} \right)^2 \quad (1)$$

ここで $Q_0 = V_0/\gamma\kappa_0$, $E = \int_0^T C_{v,l} dT$ であり、 $C_{v,l}$ は定容比熱、 m, n は Mie の式で表わされる2原子間ポテンシャルエネルギーの距離の冪である。また κ_0 , V_0 はそれぞれ 0 K における圧縮率、体積であり、 γ は Grüneisen

の定数である。

そこでインバー合金の α_l を見積るために θ_f 以上の高温 (~ 1000 K) で(1)式を用いて、実験値より、 Q_0 と $(m+n+3)/6$ の2つのパラメーターを決定した。この時のデバイ温度 θ_D は比熱測定の結果²⁵⁾を用いた。解析は Fe-Ni 合金の fcc の全組成範囲について行なわれ、図3に示すような各パラメーターの値を得た。図中には純鉄の γ 相の高温の熱膨張係数の解析より得られた値も示されている。ここで Q_0 は $\gamma\kappa_0$ に逆比例しており、非調和項と圧縮率が小さければ、 Q_0 が大きくなる。一般に Q_0 が大きければ、融点が高くなることが知られている¹⁸⁾。一方 Mie の式から考えて、 m, n が大きいことは2原子間ポテンシャルが深くなり、融点または昇華点が高くなることを意味する。図3で30~50%Ni 付近に Q_0 と $(m+n+3)/6$ の極大が存在することがわかる。ところが状態図上ではこの合金系に融点などの異常は見られない。また θ_D にも大きな異常はない。一方、極大を示す組成では θ_f 以下の異常熱膨張係数 α_a が大きいところである。したがって α_a が常磁性においても存在しているために、 $T > \theta_f$ で決定されたパラメーター値に極大が出たと考えた方が自然である。

そこで Q_0 と $(m+n+3)/6$ について、高 Ni 側から γ -Fe に向けて、図中の点線のように、虚心担懷に線を引き、この合金系における2原子間ポテンシャルと $\gamma\kappa_0$ の単調な変化を仮定した。そして点線上の値より(1)式で表わされる格子振動の非調和項 α_l を得た。この手順は θ_f より高い温度における熱膨張係数の異常を α_l に含ませないためのものであり、 Q_0 と $(m+n+3)/6$ の僅かな誤差を議論していないことにご留意いただきたい。図2の α_l はその一例である。こうしてインバー合金の異常熱膨張係数 α_a を得た。図2に示すように α_a は複雑な α_{exp} とは異なり、常に負で、単純な温度変化を示し、 θ_f 近傍において $|\alpha_a|$ は小さくなり、高温でも残ることがわかる。そして α_a には低温から高温までの熱膨張係数の異常がすべて含まれていると考えて良い。

次に α_a を温度に関して積分し、異常体積変化 ω_a ($= 3 \int_0^T \alpha_a dT$) を得た。その結果を図4に示す。0 K の値 ω_{a0} については次のように考えた。前述のように Fe-Ni インバーでは格子定数の組成変化(図1)において、0 K の結晶格子に異常収縮が見られる。そこで図1で高 Ni 濃度側から直線部分を外挿した点線と実験値との差の3倍を 0 K における異常体積収縮 ω_{a0} とした。

さてこのようにして得られた $\omega_a(T)$ のうち、 $T > \theta_f$ では各合金ともに温度の逆数に対する指数関数的な温度変化をしていることが見出された。それは何らかの励起

図4 Fe-Ni インバー合金の異常体積変化の温度依存性^{16,18)}. Temperature dependence of anomalous volume change ω_a ($= 3 \int_0^T \alpha_a dT$) of Fe-Ni Invar alloys^{16,18)}.

図5 Fe-Ni 合金の磁気温度曲線¹⁾.
Isothermal magnetization
curves of Fe-Ni alloys.¹⁾

図6 Fe-35.8%Ni 合金
の低スピン状態と
高スピン状態のエ
ネルギー分布¹⁹⁾.
Energy spectrum
of low and high
spin state for Fe-
35.8%Ni alloy.¹⁹⁾

状態の存在を示唆しており、われわれがインバー合金中の低スピン状態のモデルを発展させた端緒となった。

§4 低スピン状態とインバー磁性の 解釈^{19, 20)}

4.1 Fe-Ni インバー

インバー合金の磁性のうち Fe-Ni 合金で見られる異常の概略を列記すると次のようになる。

- (1) 0 K の平均磁気モーメントの急激な減少¹⁾
- (2) 磁気温度曲線の通常の Ni などの金属のそれ（あるいはブリルアン関数）からの大きなずれ¹⁾.
- (3) 内部磁場分布の存在と温度変化の異常²⁶⁾.
- (4) キュリー温度と磁化の大きな負の圧力依存性^{27, 28)}.
- (5) 低温における大きな強磁場磁化率²⁹⁾.
- (6) 高温強磁場下における磁化の異常増加³⁰⁾.
- (7) 高温磁化率における θ_p と θ_f の大きな差^{17, 19)}.

前章の α_{exp} の解析から得られた ω_a はこのような磁性の異常と共に考えなければならない。まずインバー合金中の Fe 原子は高スピン状態が基底状態、低スピン状態が励起状態とする。エネルギー差を ΔE とし、高スピンと低スピンの原子数をそれぞれ N_H , N_L とする。2 状態間のショットキー型遷移により合金の体積が変化すると考えると、 ω_a は次式で表わされる。

$$\omega_a = \Delta V/V = \omega_{a0} + \frac{C'}{1 + W_{\text{exp}}(\Delta E/kT)} \quad (2)$$

ここで、 $\Delta V = N_H V_H + N_L V_L - N V_H$, $N = N_H + N_L$ であり、 N は Fe の原子数、 N_H , N_L は高スピンと低スピンの原子数である。 W は 2 状態の縮退の比であり、低スピン状態は非磁性と仮定し、高スピン状態はスピン量子

数 $S = 1$ と考えて、 $W = 3$ である。また $C' = (V_L - V_H)/V$ である。(2) 式によって θ_f より高温の ω_a を解析すれば、前述のように (2) 式で良く表わされ、 ΔE の組成変化が得られる。しかし ΔE が θ_f より低温においても一定 (Weiss は一定とした) と考えると図 4 の θ_f 以下の ω_a は説明できない。ところで、高スピン状態は低温では強磁性の交換磁場によりスピンの配向し、エントロピーは減少していると考えられるので、高スピンの 3 つの準位のゼーマン分離を仮定した。また ω_{a0} は Fe 濃度の増加と共に増大しており、これは 0 K において、既に低スピン状態が存在していることを示す。0 K の平均磁気モーメントについても同様に考えられる。さらに結晶格子中の Fe 原子の最近接原子は純鉄ではすべて Fe 原子であるが、Fe-Ni インバーでは Ni 原子も存在する。つまり Fe 原子はその環境によっても低スピンと高スピンの両方を取り得ると考えるのが合理的である。Fe 原子の環境は Ni 濃度によっても変化し、さらに最近接原子数は 2 項分布に依ると考えることができる。そこで低スピン状態に対してはエネルギー準位のガウス分布をわれわれは仮定した¹⁹⁾。以上のように θ_f 以下の温度で高スピンのゼーマン分離を仮定し、全温度範囲で低スピンのエネルギー準位の分布を仮定すれば、 ω_a の計算は可能である。しかし実際にはゼーマン分離の幅、低スピン準位の広がり方などは、磁性の異常と関係しており、さらに考察を深めなければならない¹⁹⁾。

Fe-Ni インバーの磁気温度曲線は図 5¹⁾ に示すように、Ni とは異常にかけ離れており、Fe 濃度の増加と共に著しくなる。このような異常な磁気温度曲線を説明することは一般には容易でない。Weiss は低スピン状態の数が温度と共に増加するので、単純にその数だけ磁化が減少

すると考えた。しかし実際には交換相互作用の大きさも変化する、キュリー温度も減少するはずである。Fe-Ni 合金の最近接原子対の種類は Fe-Fe, Fe-Ni, Ni-Ni の3種類であるが、今の場合さらに Fe_L-Fe_L , Fe_L-Fe_H , Fe_H-Fe_H , Fe_L-Ni , Fe_H-Ni , Ni-Ni と分けなければならない。強磁性相互作用のみ考えれば良いとしても、原子対によって、交換相互作用の大きさは異なる。しかもこれは環境効果であるので、先に述べた低スピンの分布と直接関係する。低スピンの Fe のうち、エネルギーの低いもの、つまり比較的多くの Fe 原子によって囲まれた Fe 原子は、高スピんに遷移した時、まわりの原子との間に比較的小さな交換相互作用を生ずると仮定する。これは低スピンの分布に対応した交換相互作用の分布を仮定することに相当する。このような考察から得られる θ_f より低温における全体のエネルギー分布を図 6¹⁹⁾ に示す^{*}。高スピンのゼーマン分離の大きさを $W \cdot \langle S \rangle$ とすると、

$$W \cdot \langle S \rangle = W' \cdot \langle S \rangle + AE \quad (3)$$

で表わされる。 W は交換磁場、 $\langle S \rangle$ は温度 T における磁化である。 $W' \cdot \langle S \rangle$ は $W \cdot \langle S \rangle$ の分布の中心値である、 E は低スピン準位のエネルギー、 A は低スピンと $W \cdot \langle S \rangle$ の分布の比であり、 $A=1$ ならば半値幅は等しい。ここで原点は破線で示されるように低スピンの分布の中心に採った。温度が上昇すると、高スピンの土スピンの準位は $W \cdot \langle S \rangle$ によって変化し、 $T \geq \theta_f$ では $-\Delta E$ の準位に縮退すると考えた。図 6 に従い、エネルギー準位 E の低スピンと、 $W \cdot \langle S \rangle - \Delta E$, $-\Delta E$, $-W \cdot \langle S \rangle - \Delta E$ の3つの準位の高スピンの間の熱平均をとって、分子磁場近似により、平均磁化 $\langle S \rangle$ をスピン量子数 $S=1$ として計算すると、磁場が 0 のときは

$$\begin{aligned} \langle S \rangle &= (1-x) \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(E) \cdot 2 \sinh(W \cdot \langle S \rangle / kT) dE}{\exp\{-(E+\Delta E)/kT\} + 1 + 2 \cosh(W \cdot \langle S \rangle / kT)} \\ &+ x \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(E) \cdot 2 \sinh(W \cdot \langle S \rangle / kT) dE}{1 + 2 \cosh(W \cdot \langle S \rangle / kT)} \end{aligned} \quad (4)**$$

と書くことができる¹⁹⁾。 $g(E)$ は低スピンのガウス分布であり $g(E) = (P/\sqrt{\pi}) \exp(-P^2 E^2)$ である。 P は分布の幅を示す定数、 x は Ni の濃度である。第1項と第2項はそれぞれ Fe 原子と Ni 原子の磁化に相当する。また ω_a は低スピン状態の数 N_L 温度変化に比例するので、

$$\begin{aligned} \omega_a &= C' \cdot N_L \\ &= C' \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(E) \exp\{-(E+\Delta E)/kT\} dE}{\exp\{-(E+\Delta E)/kT\} + 1 + \cosh(W \cdot \langle S \rangle / kT)} \end{aligned} \quad (5)$$

^{*} 低スピン状態を反強磁性と考え、さらにそのエネルギー分布を二項分布とし、それに応じた高スピンの交換相互作用の分布を仮定した計算は近角²⁰⁾によって報告されている。文献 19) の計算と本質的な差はないので、以下の計算は文献 19) による。

図7 インバー合金の磁気温度曲線¹⁹⁾。実線は(4)式による Fe-35.8%Ni 合金に対する計算値。Fe-Ni, Fe-Pt, Fe-Pd はそれぞれ文献 1), 31), 19) による。

Isothermal magnetization curve of Invar alloys.¹⁹⁾ A solid line indicates the calculation for Fe-35.8%Ni alloy using eq. (4).

Experimental points of Fe-Ni, Fe-Pt and Fe-Pd alloys are cited from references 1), 31), 19), respectively.

図8 Fe-35.8%Ni 合金の異常体積変化¹⁹⁾。

(5)式による計算結果 (実線)。黒丸は実験値。

Calculation (solid line) of anomalous volume change ω_a of Fe-35.8%Ni alloy using eq. (5)¹⁹⁾. Closed circles indicate the experimental points.

^{**} この式は合金の平均磁気モーメントがほぼ $2\mu_B$ であり、 θ_f は1つであること。さらに Ni 原子には低スピン状態は存在しないことを考慮して得られたものである。また Ni の項のみ $S=1/2$ として計算しても結果の本質は変わらない。

図9 Fe-Ni合金の内部磁場分布の温度変化。(a)はメスバウアー効果による実験結果²⁶⁾。(b)は低スピンモデルによる計算。

Temperature dependence of the distribution of the internal magnetic field of Fe-Ni alloys. (a) Experimental result of Mössbauer effect.²⁶⁾ (b) Calculation of the present low spin state model.

と表わすことができる。(4)式と(5)式によって、図4の ω_a と図5の磁気温度曲線が同時に説明されるようにパラメーター $P, A, \Delta E, W', C$ を定めた。

35.8%Niに対する結果を磁化に関して図7に ω_a に關して図8に示す。図からわかるように、計算値は磁化と ω_a の実験値を同時に非常に良く説明することができる。この時に用いられた値は $P = 30.0$ (eV⁻¹) $A = 1.4$, $\Delta E = 0.03$ eV, $W' \cdot \langle S \rangle = 0.07$ eV (0 K), $C' = 0.13$ である。これらの値はでたらめに選べるものではなく、 $W' \cdot \langle S \rangle$ は θ_f に、 P と A は磁気温度曲線そのものに、 C' は ω_a にそれぞれ関係しているので、34.6% Ni合金に対するものとしたはほとんど唯一の解である。高Ni濃度合金に対しては、 $W' \cdot \langle S \rangle$, ΔE を大きく、 P, A を小さくすれば説明でき、物理的にも納得できる。また得られた ΔE はWeissが当初得た値とほぼ一致する。 C' は高スピンと低スピンの体積差であり、§2で述べた格子定数の差より得られる値 $C' = 0.06$ と、またWeissの採用した値 $C' = 0.085$ と概ね一致している。

さてメスバウアー効果の実験より得られたFe-Niインパーの内部磁場分布は、図9(a)²⁶⁾に示すように、低温で大きな広がりを見せている。温度の上昇によりその広がりには大きくなる。インパーの異常の1つは温度上昇に伴うその広がりへの極端な増加である。もちろん内部磁場の結果はFe原子の磁気モーメントの分布を示すもので

あり、今回の計算では、磁気モーメントの分布は考慮していない。しかし温度変化では、図9(a)を各温度において積分した値が図5の磁気温度曲線を反映したものである。(4)式において、高スピンの各準位の磁気分極の総和を磁化 $\langle S \rangle$ としているのであるから、高スピンの各準位のFeの数を計算し、1原子当りの磁気分極の分布を得ることができる。つまり0 Kにおいては、どのゼーマンエネルギーの値においても高スピンのFe原子は安全に分極しているので、0 KではすべてのFe原子の内部磁場を330 kOeとする。温度上昇に伴う磁気分極の減少が内部磁場に比例すると仮定すれば、上述と同じパラメーター値を使用して、35.8% Ni合金に対して、図9(b)に示すような内部磁場分布の温度変化が得られる。この計算は大きな仮定を置いているので正確ではないが、一応、温度上昇に伴う内部磁場分布の極端な広がり増加を説明できる。同様な計算は近角²⁰⁾によっても報告されている。

その他Fe-Ni合金の磁化と θ_f の圧力依存性では、エネルギー差 ΔE に対して PAV の圧力項を、強磁場磁化率については $W' \cdot \langle S \rangle$ に対して $g\mu_B H$ の磁場項を考慮すれば、定性的に説明される。つまり圧力により ΔE が小さくなり、低スピン数が増し、磁化と θ_f が減少する。また磁場が増加すると高スピンの+スピン準位が下がり、高スピン数が増加し、磁化が上昇し、大きな磁化率を与えるなどである。

高温磁化率に関しては、 $T > \theta_f$ においても低スピン数が増加するので、磁化率の温度依存性が大きくなり、 $1/\chi-T$ 曲線が温度軸に対して内側に曲がり、 θ_p が高くなると考えることもできる。しかし一方 θ_f 直上付近の温度では、短範囲の磁氣的クラスターの存在も考えられるので、定量的に議論することはできない。

強磁場下の磁化の異常増加については上述の磁場項の効果と考えられるが、同様なモデルによって八田ら³⁰⁾に

図10

Fe-40.1%Ni 合金の比熱曲線.

実線は低スピンモデルを使用した計算値. $C_{v,l}$ は格子比熱を示す. Δ は Bendick ら³⁷⁾による実験値.

Specific heat of Fe-40.1%Ni alloys. A solid line indicates the calculation of low spin state model. $C_{v,l}$ means the lattice specific heat. Open triangles indicate the experimental data.³⁷⁾

よって計算されている.

以上のように, Fe-Ni 合金の多くの磁氣的異常と熱膨張係数, 格子定数などの異常はインバー合金中に低スピン状態の Fe の存在を仮定することにより, ほぼ説明される.

4.2 Fe-Pt と Fe-Pd インバー

Fe-Pt³¹⁻³³⁾ と Fe-Pd³⁴⁻³⁶⁾ インバーの磁性は最近ほぼ明らかにされつつある. 低温におけるマルテンサイト変態を避けて, fcc 単相で考えた場合, Fe-Ni インバーと著しい相異がある. その大きな違いは平均磁気モーメントの減少が見られないこと¹⁹⁾と, 図7に示してあるように磁気温度曲線がブリルアン関数に近いことである. また熱膨張係数も θ_f 直下で急激に変化し, Fe-Pt 系ではむしろ負になる. 格子定数にも異常な減少は見られない^{14, 36)}.

これらの振舞いと低スピン状態との関係は次のように考えられる. 低スピンのエネルギーの分布は第2元素の濃度あるいはその種類によって変化すると考えられる. Fe-Pt, Fe-Pd 合金では0 Kにおいては低スピンは存在しなく, 温度上昇によって現われると考え, Fe-Ni 合金の高 Ni 濃度側と同様に解釈できる. 紙面の通合上計算を示すことはできないが, (4)式の P を大きくし, A

を小さくすれば両スピンの分布は鋭くなり, 磁気温度曲線はブリルアン関数に近づく. さらに ΔE を小さくすると, θ_f 近傍で低スピンの急激に増加するので, $|\alpha_a|$ が θ_f 直下で急激に大きくなる傾向を説明できる. また Fe₃Pt インバーでは規則格子の長範囲規則度が良くなると θ_f は上昇するが, 200 K 以下の磁化にはほとんど変化がない. このような Fe₃Pt の振舞いに関しては, Fe 原子の最近接原子数の規則度による変化を詳細に検討し, 低スピンモデルによって, 近角³⁰⁾により計算され, 実験値との良い一致が報告されている.

以上のように Fe-Pt, Fe-Pd インバーに関しても, Fe の低スピン状態の存在を仮定することにより, そのインバー特性を説明することができる.

§5 その他の熱的性質の弾性

インバー合金中の低スピン状態の存在を確認することは非常に困難である. しかしその1つの証拠となるべきものは比熱測定であろう. もし2つのスピン状態間に熱励起遷移があれば, ショットキー型比熱を与えるはずである. 前述のモデルで比熱 C_v を計算すると, 図10のようになる. この C_{cal} は格子比熱 $C_{v,l}$ ならびに磁気比熱とショットキー比熱の和である. θ_f 以下の低温では比較的良く実験値³⁷⁾と合っているが, 高温は少し異なる. しかし Ni などの強磁性金属の θ_f における鋭い磁気比熱のピークに比較して, かなりゆるやかな変化が得られ, 傾向は良い. しかし実験値の方も $C_p - C_v$ の補正, 電子比熱項などの見積りの問題もあるので, 詳しいことは今のところ言えない.

さて Fe-Ni インバーは θ_f 以下の温度で弾性率 C_{ij} が温度低下と共に減少する異常がある³⁸⁾. また $\Delta\alpha$ 効果の異方性もある³⁹⁾. 一方, X線回折によるデバイ温度の測定^{13, 19)}から, ソフトニングの他に, 0 Kにおける原子の格子位置からの乱雑な静的変位も得られている. この展望(1)にも示されているように, 近角¹⁷⁾は弾性率を使った原子対のスティフネス定数の解析から, インバー合金では原子対の結合力がソフトになり, Fe 原子の電子分布が異方的と見なされることを示した. さらに加川, 近角⁴⁰⁾は $\Delta\alpha$ 効果に対して, Fe-Fe 原子対の異方的な分布による説明を与えている. このことはインバーの弾性とか熱膨張の異常が, Fe-Fe 原子対によって引き起こされており, Fe の低スピンと関係していることを示している¹⁷⁾. またX線回折の結果は低スピンの存在によって原子変位さえ起こしていることを示唆している¹⁹⁾. 0 Kにおける静的な原子変位は低スピンと高スピンの共存と共に, 残留抵抗の増大にも関係していると考えられる.

§ 6 おわりに

以上、小稿では熱膨張係数の解析により、低スピン状態を仮定した時の、インバー特性の解釈を中心に述べた。低スピンのインバー中に存在する時、通常の強磁性体と違う主なところは高温における異常であろう。実験的にはインバーの高温の異常がさらに種々の面から確認される必要があると考えられる。また理論的には、最近ストナー・モデルの立場から、特殊なバンドでは2種類のスピン状態が可能であるとする報告⁴¹⁾もある。しかしインバー合金の詳しいエネルギー・バンドを知った上で、バンド・モデルの立場からのインバー特性の理論的解釈が望まれる。その場合も、Feの γ 相合金の一般性を失わないようにする必要があるように思われる。

最後にここで述べた研究は、すでに publish されているものがほとんどであるが、主に物性研の近角先生と共同で行なわれたものであることを付記する。

〔文 献〕

- 1) J. Crangle and G. C. Hallam: Proc. Phys. Soc. **A272** (1963) 119.
- 2) M. Shiga: J. Phys. Soc. Jpn. **22** (1967) 539.
- 3) S. Chikazumi, T. Mizoguchi, N. Yamaguchi and P. Beckwith: J. Appl. Phys. **39** (1968) 939.
- 4) S. C. Abrahams, L. Guttman and J. S. Kasper: Phys. Rev. **127** (1962) 2052.
G. J. Johanson, M. B. McGirr and D. A. Wheeler: Phys. Rev. **B1** (1970) 3208.
- 5) U. Gonser, C. J. Meechan, A. H. Muir and H. Widersich: J. appl. Phys. **34** (1963) 2373.
- 6) Y. Endoh and Y. Ishikawa: J. Phys. Soc. Jpn. **30** (1971) 1614.
- 7) M. Matsui, K. Sato and K. Adachi: J. Phys. Soc. Jpn. **35** (1973) 419.
K. Adachi, K. Sato, M. Matsui and S. Mitani: J. Phys. Soc. Jpn. **35** (1973) 426.
- 8) J. W. Cable and E. O. Wollan: Phys. Rev. **B7** (1973) 2005.
- 9) C. S. Roberts: J. Metals **5** (1953) 203.
- 10) V. G. Paranjpe, M. Cohen, M. B. Bever and C. F. Floe: J. Metals **2** (1950) 261.
- 11) E. A. Owen, E. L. Yates and A. H. Sully: Proc. Phys. Soc. **49** (1937) 315.
- 12) M. Shiga: Solid State Commun. **10** (1972) 1233.
- 13) M. Matsui and K. Adachi: J. Magn. Magn. Mat. **10** (1979) 152.
- 14) L. Kaufman, E. V. Clougherty and R. J. Weiss: Acta Metall. **11** (1963) 323.
- 15) R. J. Weiss: Proc. Phys. Soc. **82** (1963) 281.
- 16) M. Matsui and S. Chikazumi: J. Phys. Soc. Jpn. **45** (1978) 458.
- 17) S. Chikazumi: J. Magn. Magn. Mat. **10** (1979) 113.
- 18) 松井正顕, 近角聰信: 固体物理 **13** (1978) 561.
- 19) M. Matsui, K. Adachi and S. Chikazumi: Joint Magnetism Conference (New York, 1979); J. appl. Phys. **54** (1979) 7525.
- 20) S. Chikazumi: Int. Conf. Magnetism (Munich, 1979) で発表.
- 21) G. K. White: Proc. Phys. Soc. **86** (1965) 159.
- 22) A. I. Zakharov and L. N. Fedotov: Phys. Metallog. **23** (1967) 201.
- 23) Y. Tanji: J. Phys. Soc. Jpn. **31** (1971) 1366.
- 24) E. Grüneisen: Handbuch der Physike **10** (1926) 1.
- 25) R. Caudron, J. J. Meunier and P. Costa: Solid State Commun. **14** (1974) 975.
- 26) S. Tomiyoshi, H. Yamamoto and H. Watanabe: J. Phys. Soc. Jpn. **30** (1971) 1605.
- 27) E. I. Kondorskii and V. L. Sedov: J. appl. Phys. **31** (1960) 331s.
- 28) J. S. Kouvel and R. H. Wilson: J. appl. Phys. **31** (1961) 435.
- 29) O. Yamada, R. Pauthenet and J. C. Picoche: J. Physique **32** (1971) C1-1119.
- 30) S. Hatta, M. Hayakawa and S. Chikazumi: J. Phys. Soc. Jpn. **43** (1977) 451.
- 31) K. Sumiyama, M. Shiga and Y. Nakamura: J. Phys. Soc. Jpn. **40** (1976) 996.
- 32) T. Sasaki and S. Chikazumi: J. Phys. Soc. Jpn. **46** (1979) 1732.
- 33) O. Caporaletti, G. M. Graham and K. Sumiyama: J. Magn. Magn. Mat. **10** (1979) 136.
- 34) A. Kussman and G. G. Rittberg: Z. Metallkd. **41** (1950) 470.
- 35) H. Fujimori and H. Saito: J. Phys. Soc. Jpn. **20** (1964) 293.
- 36) M. Matsui, H. Yamada, T. Shimizu and K. Adachi: Int. Conf. Magnetism (Munich, 1979) で発表.
- 37) W. Bendick, H. H. Ettig and W. Pepperhoff: J. Magn. Magn. Mat. **10** (1979) 214.
- 38) G. Hausch and H. Warlimont: Acta Metall. **21** (1973) 401.
- 39) G. Puppe and H. J. Bunge: Z. Metallkd. **49** (1958) 626.
- 40) H. Kagawa and S. Chikazumi: J. Phys. Soc. Jpn. **43** (1977) 1097.
- 41) D. M. Roy and D. G. Pettifor: J. Phys. **F7** (1977) L183.