

## 強磁性合金の原子磁気モーメント

金森順次郎\*

## 1. はじめに

遷移金属の強磁性合金では、各原子がそれぞれ磁気モーメントをもっている。その大きさは、原子の種類と合金の組成に依存していて、後述のようにかなり成分原子の濃度によって変わる。最近無秩序合金の電子状態を取り扱う方法として、コヒーレント・ポテンシャル法とよばれる計算方法が開発され、筆者の研究室ではこれを強磁性合金に応用してかなりよく実験データを説明する結果をえている。この計算とそれによってえられる新しい知識を中心にして、強磁性合金中の磁気モーメントの分布についての最近の研究を紹介したい。なお関連する問題として、非遷移元素(Al, Zn等)を含む強磁性合金の電子構造および有限温度での各原子の磁気モーメントの振舞いについても簡単にふれる。

遷移金属の強磁性合金の飽和磁化については、それを平均電子数の関数としてあらわした有名なSlater-Pauling曲線(第1図)がある。何種類かの合金についてその飽和磁化が平均電子数の関数として一つの曲線の上に乗るという事実は、いわゆるrigid band近似という考え方を支持するものと永年考えられてきた。この近似はよく知られているように、遷移金属について共通のdバンドを仮定し、合金でもそのバンドのエネルギーと状態密度との関係が変わらないものとする。与えられた合金の平均電子数に応じて、状態密度曲線でのフェルミ準位の位置が変わり、飽和磁化、電子比熱の係数等が平均電子数の関数として決まる。このような考え方は、一方で中性子線回折の実験で20年前から知られている(たと

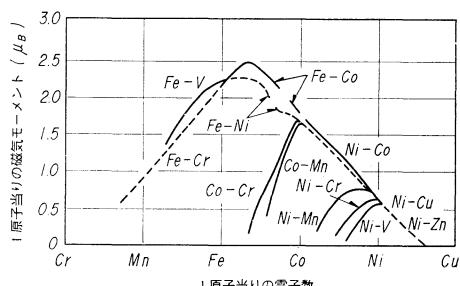
えばFe-Ni, Ni-Co, Fe-Cr等について)各成分の原子磁気モーメントが原子の種類によって異なるという事実はどうしても矛盾する。またこれらの原子磁気モーメントはさらに合金の組成によって変化することも観測されているが、理論的説明が困難であるためにいわば無視されてきた。

rigid band近似は、無秩序合金中ではポテンシャルが原子の種類によって異なり周期性をもたないために電子は一定の波動ベクトルで指定される運動を続けられないという事実を無視している。このポテンシャルの非周期性による散乱を理論にとり入れれば、同時に各原子の個性、別の言葉では原子の種類によって各原子のもつ(平均の)電子数の違いを考慮することができるようになる。このような理論の第一歩が次第に説明するコヒーレント・ポテンシャル近似である。第3節以下で強磁性合金への応用を述べる。

## 2. コヒーレント・ポテンシャル近似

無秩序合金での電子状態については、以前から多くの人々の議論があったが、コヒーレント・ポテンシャル近似は、その議論を軌道にのせたものといえる。歴史的にいえば、基本的な考えは1964年にHubbard<sup>(1)</sup>によって提案されていたが、それとは独立に1967年Soven<sup>(2)</sup>, Taylor<sup>(3)</sup>, Onodera<sup>(4)</sup>およびToyozawa<sup>(4)</sup>らにより導かれたもので、コヒーレント・ポテンシャルの名付け親はSovenである。以下にそのあらましを述べるが、数学的な詳細は原論文等にゆずるほかはない<sup>(5)</sup>。

以下の議論では、2元合金 $A_xB_y$  ( $x+y=1$ )を仮定し、電子の運動を論じるに当ってはいわゆるtight bindingの近似を仮定する。たとえば純粋な金属Aでは( $x=1$   $y=0$ の場合)、電子はA原子中ではエネルギー $\epsilon_A$ をもつ原子軌道にあるが、原子から原子へと渡り歩くものと考える。この結果、金属A中では電子の状態は波動ベクトル $k$ で指定され、そのエネルギー $E_k$ は、平均値 $\epsilon_A$



第1図 平均電子数と1原子当りの飽和磁化  
(いわゆるSlater-Pauling曲線)

\* 大阪大学教授：理学部物理学科

- (1) J. Hubbard : Proc. Roy. Soc., A 281 (1964), 401.
- (2) P. Soven : Phys. Rev., 156 (1967), 809.
- (3) D. W. Taylor : Phys. Rev., 156 (1967), 1017.
- (4) Y. Onodera and Y. Toyozawa : J. Phys. Soc. Japan, 24 (1968), 341.
- (5) くわしい文献は、米沢富美子：固体物理、6(1971), 693 および、7(1972), 3 の解説を見られたい。

のまわりに  $E_k = \epsilon_A + \epsilon_k$  で与えられるバンドを作る。ここで  $\epsilon_k$  は  $k$  の関数でその値の分布は状態密度関数  $\rho_0(\epsilon_k)$  で与えられるものである。実際の遷移金属の  $d$  バンドでは、一つの  $k$  に 5 コの  $\epsilon_k$  があり重なりあったバンドを作っているが、以下では簡単のために、 $k$  を与えると  $\epsilon_k$  は一通りに決まるとする。これは single band の仮定といわれる。金属 B ではバンドのエネルギーの平均値は  $\epsilon_B$  であって、エネルギー-バンドは  $E_k = \epsilon_B + \epsilon_k$  で与えられ、 $\epsilon_k$  の分布を与える状態密度関数は金属 A のときと同じく  $\rho_0(\epsilon_k)$  で与えられるものとする†。つまり金属 A と B とは、バンドの形は同じであるが、そのエネルギーは  $\epsilon_A - \epsilon_B$  だけ離れているものとする。

無秩序合金では、電子は原子の種類によって  $\epsilon_A$  または  $\epsilon_B$  のエネルギーをもつ原子軌道を渡り歩く。このとき電子は周期性のない格子を動くことになるので、ある波動ベクトル  $k$  で指定される状態から別の波動ベクトル  $k'$  の状態へと各原子で散乱されることになる。すなわち一つの波動ベクトル  $k$  で指定される状態は有限の寿命で別の状態へ変わって行くと考えられる。不確定性原理のために、この結果波動ベクトル  $k$  を指定したときには対応する電子状態のエネルギーはある範囲にわたって拡がることになる††。これを数学的に表現するために、一つの例としてローレンチアンであらわされるエネルギー分布を考えると、それは

$$(4/\pi)/[(E - \bar{E}_k)^2 + \Delta^2] = -(1/\pi) \operatorname{Im} \{1/[(E - \bar{E}_k) + i\Delta]\} \quad (1)$$

とあらわされる。この式の左辺は、あるエネルギー  $\bar{E}_k$  のまわりに幅  $\Delta$  で拡がったエネルギー-レベルをあらわしている。右辺の  $\operatorname{Im}$  は虚数部分をとるという記号である。純粋な金属(たとえば A)の場合でも、 $\Delta$  がゼロではなく無限小の正の数と約束すれば、(1)式はデルタ関数  $\delta(E - \bar{E}_k) = \delta(E - \epsilon_A - \epsilon_k)$  を与えてそのまま通用する。合金中では、 $\Delta$  が有限の大きさをもち、その上、実数値である  $\bar{E}_k$  も、 $\epsilon_A + \epsilon_k$  あるいは  $\epsilon_B + \epsilon_k$  からずれている。そこで合金中の波動ベクトル  $k$  で指定される状態のエネルギー分布は一般に

$$-(1/\pi) \operatorname{Im} \{1/[E - \Sigma - \epsilon_k]\} \quad (2)$$

とあらわすことができる。ここで  $\Sigma$  は複素量で、 $A_x B_y$  で  $x \rightarrow 1$  あるいは  $y \rightarrow 1$  の極限で、 $\epsilon_A$  あるいは  $\epsilon_B$  に一致するものである。 $\Sigma$  は一般には波動ベクトル  $k$  およびエネルギー  $E$  に依存する量であるが†††，後述のコヒー-

† このは簡単のための仮定ではあるが、実際にはこの仮定が正当化されない場合をとり扱うのは難しい。

†† 純粋な金属では、一つの  $k$  に対して決まったエネルギー  $E_k$  が対応した。

†††  $\Sigma$  がエネルギー  $E$  にも依存するとすれば、エネルギー-レベルの拡がりはローレンチアンではなくなってくる。

レント・ポテンシャル近似では  $\Sigma$  はエネルギー  $E$  のみの関数であるのでそのように仮定しておく。全体の状態密度は(2)式を用いて

$$\rho(E) = -(1/\pi) \operatorname{Im} \int \rho_0(\epsilon_k) d\epsilon_k / [E - \Sigma - \epsilon_k] \quad (3)$$

とあらわすことができる。ここで  $\rho_0(\epsilon_k)$  は純粋な金属でのバンドの形を与える関数で、とくに断わらない限り 1 原子一つのスピン方向当りの量とする††††。

以上のような考え方で無秩序合金中の電子状態は、一般に複素量  $\Sigma(E)$  (エネルギー依存性を明示した)で特徴づけられるが、これを決定するための方法としてさまざまな近似が考えられる。たとえば rigid band 近似は  $\Sigma$  を  $x\epsilon_A + y\epsilon_B$  という実数値においたものと考えてもよい。コヒーレント・ポテンシャル近似(ふつう CPA と略称される)は、この  $\Sigma$  をセルフコンシステントに決定しようとするものである。

$\Sigma$  は合金中で  $\epsilon_A$  あるいは  $\epsilon_B$  に代るものであると考えると、我々は無秩序合金をいわば同種の原子からなる純粋な金属と考え、各原子の原子軌道のエネルギーを複素量  $\Sigma$  としたといつてもよい。CPA は、一つの格子点に着目して、ここにある原子による電子の散乱を次のように考える。その原子を A 原子とすると、この格子点にやってくる電子は、すでに他の格子点での散乱の影響をうけているのでその運動は  $\Sigma$  で特徴づけられる。 $\Sigma$  を前述のように平均的な原子軌道のエネルギーと考えると、着目する格子点にある A 原子による散乱は、 $\epsilon_A - \Sigma$  だけのエネルギー差で起こると考えてよい。A 原子を B 原子でおきかえると、同様に  $\epsilon_B - \Sigma$  のエネルギー差で散乱が起こる。この散乱を記述する便利な量として  $t$  行列とよばれるものがある†††††。仮定した tight binding model では  $k, k'$  で指定される二つの状態間の行列要素は、 $k, k'$  には依存しないので  $t$  行列は一つの量であらわされる†††††。A 原子による  $t$  行列を  $t_A$ 、B 原子による  $t$  行列を  $t_B$  とすると、 $\Sigma$  を決める条件として、

$$x t_A + y t_B = 0 \quad (4)$$

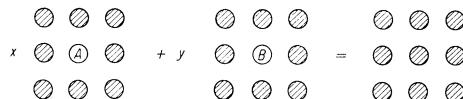
を採用するのが CPA である。これは、着目する格子点に A 原子がある確率が  $x$ 、B 原子がある確率が  $y$  であって、これらの確率を掛けて平均すれば、その格子点も平均の原子、すなわち  $\Sigma$  で定義されるエネルギーの原子軌道をもつものとなり、もはや散乱は起こらない( $t=0$ )という意味である。第 2 図はその考え方を図であらわしている。

(4)式が  $\Sigma$  を決める条件式となるが、実際の計算で

†††††  $\rho(E)$  もそのときは 1 原子、1 スピン方向当りの量である。

†††††  $t$  行列の  $k$  と  $k'$  で指定される二つの状態間の行列要素の絶対値の自乗が適当な定数をかけてその状態間の正確な遷移確率を与えるものである。

††††† エネルギーには依存する。



第2図 CPA の基本的な考え方の図による説明  
2元合金  $A_xB_y$ について  $\bullet$  はコヒーレントポテンシャル  $\Sigma$  で定義される平均の原子

は、 $\epsilon_A$ ,  $\epsilon_B$  と  $\rho_0(\epsilon_k)$  を与えて数値的に  $\Sigma$  を  $E$  の関数として決めて行く。(4)式の具体的な形は注<sup>†</sup>に記した。 $\Sigma$  が決まると、全体の状態密度が求まるほか、A原子B原子それまでの電子のエネルギー分布(部分的状態密度ともいう)を計算することができる。これらの量  $\rho_A(E)$ ,  $\rho_B(E)$  は状態密度  $\rho(E)$  と

$$\rho(E) = x \rho_A(E) + y \rho_B(E) \quad (5)$$

の関係にある。 $\rho_A$ ,  $\rho_B$  の計算式も注に与えた。

(4)式から決められる  $\Sigma$  をコヒーレント・ポテンシャルとよぶのが普通である。前にも述べたように  $\Sigma$  は一般に複素量で、その実数部分はバンドエネルギーの平均値、虚数部分は有限寿命による拡がりに対応するが、その値はエネルギーの関数であるので計算された状態密度は  $\epsilon_A$ ,  $\epsilon_B$ ,  $\rho_0(\epsilon_k)$  に複雑に依存する。 $|\epsilon_A - \epsilon_B|$  が  $\rho_0$  で与えられる純粹金属でのバンド幅に比べて大きくなると  $\rho(E)$  は二つのバンドに分かれる。第3図に計算例を示した。CPA がどの程度よい近似であるかという点についての詳細な議論は省略するが、第2図からもうかがえるように  $x \rightarrow 1$  あるいは  $y \rightarrow 1$  の極限での不純物原子の場合には、CPA は問題を正確にといている。中間の濃度では、ただ一つの格子点にだけ着目して、そのまわりの原子の組成はとくに指定しないで  $\Sigma$  であらわされる平均の原子軌道でおきかえる。この考えは single site approximation とよばれるが、CPA は single site approximation の内では最も合理的に  $\Sigma$  を決める方法であることが明らかにされている。計算された状態密度  $\rho(E)$  については、そのエネルギー分布のモーメント  $\int \rho(E) E^n dE$  については  $n=6$  まで正確な値を与える。不満足な点は、まわりの原子を一様に平均的な原子におきかえることであって、これを改良するために二つあるいはそれ以上の格子点について原子の種類を指定して隣接原子の組成が及ぼす影響を取り入れる試みもある<sup>††</sup>。

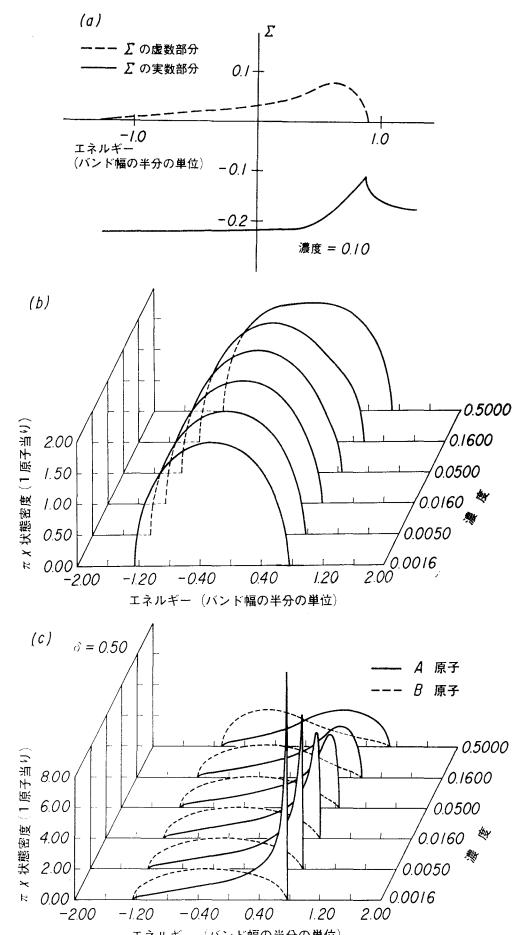
<sup>†</sup> A原子による散乱の  $t$  行列(今の場合状態  $k, k'$  によらないので一つの複素量で与えられる)は  $t_A = (1/N) \cdot (\epsilon_B - \Sigma) \cdot \{1 - (\epsilon_A - \Sigma) \cdot F(E)\}$

$$F(E) = \int \rho_0(\epsilon_k) d\epsilon_k / \{E - \Sigma - \epsilon_k\}$$

で与えられる。 $t_B$  は  $\epsilon_A$  と  $\epsilon_B$  をしたものである。また A 原子にある電子のエネルギー分布を与える関数  $\rho_A(E)$  は

$$\rho_A(E) = -(1/\pi) \operatorname{Im} F(E) / \{1 - (\epsilon_A - \Sigma) F(E)\}$$

で与えられる。 $\rho_B(E)$  は  $\epsilon_A$  を  $\epsilon_B$  としたものである。



第3図 (a)  $\Sigma$  の計算例(仮定したバンド  $\rho_0$  は図(b)に与えられている) $A_xB_{1-x}$  で  $x=0.1$   $\epsilon_A - \epsilon_B$  はバンド幅の半分の単位で 0.5 である  
(b) 図(a)と同じ  $\epsilon_A - \epsilon_B$  に対する状態密度の濃度依存性  
(c) 図(a), (b)と同じ  $\epsilon_A - \epsilon_B$  での  $\rho_A$ ,  $\rho_B$  (A, B 原子での電子のエネルギー分布関数)

### 3. 強磁性合金への CPA の応用<sup>(6)</sup>

CPA は rigid band 近似に比べて、合理的に散乱による状態密度の変形を取り入れるのみならず、A 原子、B 原子それについての電子構造を計算することができるという利点がある。第1節でのべた原子の磁気モーメントの大きさを議論するために、第2節のモデルに電子間のクーロン相互作用を取り入れる必要がある。一つの原子に 1 個の原子軌道のみを考えるモデルでは、平行ス

(6) CPA の強磁性合金への応用は J. Kanamori and H. Hasegawa : J. de physique, 32 (1971), C1-281; H. Hasegawa and J. Kanamori : J. Phys. Soc. Japan, 31 (1971), 382. および未発表の研究にもとづく。

<sup>††</sup> CPA では隣接原子の組成は平均的な意味でのみ  $\Sigma$  を決定するさいに取り入れられている。

ピンをもつ 2 個の電子は Pauli の禁制原理によって同時に同じ原子に入ることはない。一方反平行スピンの 2 個の電子は、同じ原子に入れれば、かなり大きいクーロン相互作用によってエネルギーが高くなるであろう。この反平行なスピンをもつ電子間の相互作用を平均的に取り入れて、前節の  $\epsilon_A$ ,  $\epsilon_B$  の代りに

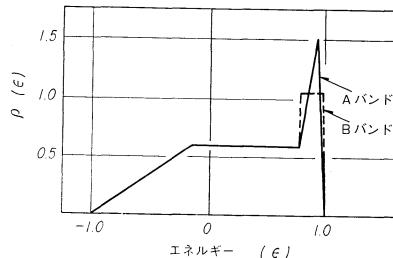
$$\epsilon_{A\sigma} = \epsilon_A + U_A \langle n_{A-\sigma} \rangle \quad (6)$$

および A を B としたものを仮定する。ここで  $\sigma$  はスピンの向きをあらわす添字である。右辺の第 2 項の  $U_A$  は原子内のクーロン相互作用の大きさを与える積分であり、 $\langle n_{A-\sigma} \rangle$  は A 原子内の  $-\sigma$  スピンの電子の数の平均値である。 $\epsilon_{B\sigma}$  には同様に  $U_B$ ,  $\langle n_{B-\sigma} \rangle$  を考える。常磁性状態では  $\langle n_{A\sigma} \rangle = \langle n_{A-\sigma} \rangle$ ,  $\langle n_{B\sigma} \rangle = \langle n_{B-\sigma} \rangle$  であるから  $\epsilon_{A\sigma} = \epsilon_{A-\sigma}$ ,  $\epsilon_{B\sigma} = \epsilon_{B-\sigma}$  であるが、強磁性状態では、スピンの向きによってこれらの原子軌道のエネルギーがことなる値をもつようになる。それに対応して、コヒーレント・ポテンシャル  $\Sigma$  もスピンの向きに依存していくので、 $\Sigma_\sigma$  と添字  $\sigma$  をつける。以下強磁性状態でより数の多い方のスピンを上向き ( $\uparrow$  であらわす), 少ない方を下向き ( $\downarrow$ ) と約束する。

$\Sigma_\sigma$  は(4)式の条件から決定するが、このとき  $\langle n_{A\sigma} \rangle$ ,  $\langle n_{B\sigma} \rangle$  を self-consistent に決めるという手続きが必要となるので、強磁性状態の計算は常磁性状態の計算に比べてかなり面倒なものとなる。結局のところ、電子間相互作用についての Hartree-Fock の近似と CPA とを組み合わせた計算である。次節でその結果を紹介するが、その前に CPA を強磁性合金に応用するに当っての問題点をのべておこう。与えられた原子がもつ磁気モーメントは、その原子に隣接する原子の組成に敏感に依存して、たとえば A 原子の数がある数より多くなると段階的に中心原子の磁気モーメントの大きさが増加する場合がある。このようなときは、CPA のように、まわりの原子をすべて平均的な原子におきかえる近似はよくない。しかし強磁性合金でも、原子の磁気モーメントの大きさが隣接原子の組成に対して大きくは依存しない場合が多い。このときは CPA の計算が意味をもつが、これをもっと微視的な立場からみて、どのような場合に CPA が適用できるかということは計算結果を示した後に改めて議論する。

#### 4. CPA の計算例 $Ni_{1-x}Fe_x$ (*fcc* 構造)

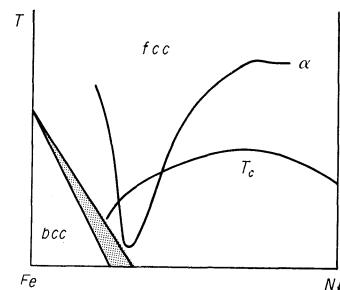
Hasegawa と筆者<sup>(6)</sup>は、Ni を base としたいくつかの合金  $Ni_{1-x}Fe_x$ ,  $Ni_{1-x}Co_x$ ,  $Ni_{1-x}Mn_x$ ,  $Ni_{1-x}Cr_x$  について、第 4 図に示した  $\rho_0(\epsilon_k)$  を仮定して CPA の計算を行なった。この状態密度曲線のエネルギーの高い方でのピークは、バンド計算から知られている *d* バンドの形を簡単化したものである。実際のバンド計算ではエネルギー



第 4 図  $Ni_{1-x}Fe_x$  等の *fcc* 合金について仮定した状態密度関数。以下の計算は A バンドにもとづく。B バンドは、第 11 図の計算のみに用いる

の低い方にも凹凸が見られるが、これは上記の合金の場合あまり結果に影響がないことが計算の結果確かめられたので、図のように簡単化した。城、長谷川と筆者は、同じ  $\rho_0$  を用いて 3 元合金  $Ni_{1-x-y}Co_xFe_y$  の計算を行なっている<sup>(7)</sup>。

最初に  $Ni_{1-x}Fe_x$  を論じる。この合金は  $x=0.65$  でインバー合金となることで有名である。その飽和磁化は、 $x=0$  から 0.5 の付近までは、 $x$  に対して直線的に増加するが、以後増加の度合は減少し  $x=0.65$  から 0.7 で急速に減少し、 $x=0.74$  で強磁性が消失するよう見える。この辺りで *fcc* → *bcc* の転移が起こることもよく知られている<sup>(8)</sup>。第 5 図に簡単な状態図その他を示した。この合金での強磁性の消失については、rigid band 近似を用いた Shimizu と Hirooka、および Mizoguchi<sup>(9)</sup> の研究があり、この近似で適当な分子場の係数（いわゆるストーナー模型を用いる）を仮定すると、強磁性状態のエネルギーが  $x=0.74$  で常磁性状態のエネルギーより高くなることが示された。仮定されたバンドは、本質的



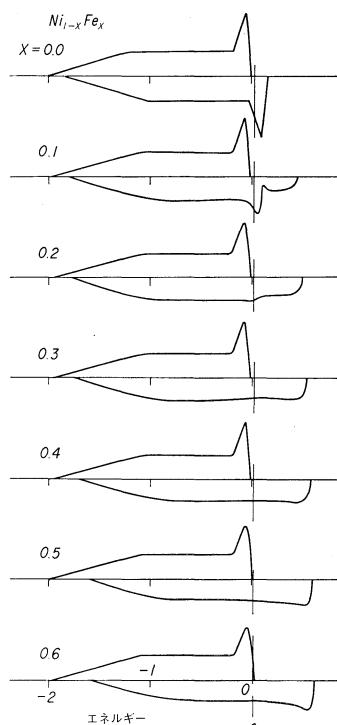
第 5 図  $Ni_{1-x}Fe_x$  の状態図のスケッチ。灰色の領域は 2 相共存である。 $\alpha$  は室温での熱膨張率で曲線はその大きさを表わす

- (7) T. Jo, H. Hasegawa and J. Kanamori : J. Phys. Soc. Japan, **32**(1972), 1665.
- (8) インバー合金の物理的性質についての実験事実は、たとえば S. Chikazumi, T. Mizoguchi, N. Yamaguchi and P. Beckivith : J. Appl. Phys., **39** (1968), 939.
- (9) M. Shimizu and S. Hirooka : Phys. Letters, **27 A** (1968), 530; T. Mizoguchi : J. Phys. Soc. Japan, **25**(1968), 904.

には第4図のものと同じである。平均電子数の減少によって、フェルミ準位が状態密度の大きい領域から、状態密度の低い領域へ移動して行く。状態密度の低い領域では、強磁性状態を作るとき(下向きスピンの電子をフェルミ準位以下の状態から取って、フェルミ準位より高い上向きスピンの状態へ入れるので)、バンドエネルギーの高まりが大きくなる。この結果常磁性状態の方が有利になるわけである。

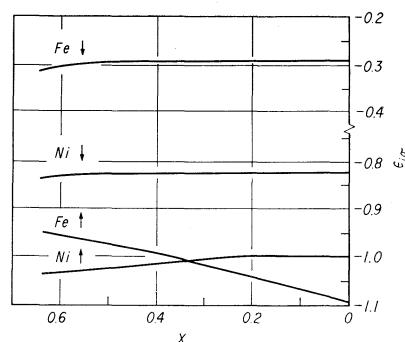
上記の説明は原子論の立場からは納得し難いものである。なぜならば、Fe原子、Ni原子それぞれは大体は電気的に中性に近く、組成によって大きく変わることはないはずである。するとrigid band近似での平均電子数のように組成で大きく依存する量は微視的には存在しないことになり、上記の強磁性の消失の機構も意味が分からなくなる。

第6図に第5図の状態密度を仮定して行なったCPAでの上向き、下向きそれぞれのスピンの電子についての状態密度の組成変化を示した。このとき $U$ はバンド幅の半分を単位にして $U_{\text{Fe}}=U_{\text{Ni}}=1.25$ とした。 $U$ の大きさについての議論は省略する。 $\epsilon_{\text{Fe}}$ ,  $\epsilon_{\text{Ni}}$ (6式参照)は、常磁性状態での純粋なFeと純粋なNiとは同じ大きさのフェルミエネルギー(すなわち接触電位差をゼロとしたことに相当する)をもつという条件で、その差をきめ



第6図  $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$  の CPA による強磁性状態での状態密度曲線。上半が上向きスピン、下半が下向きスピン

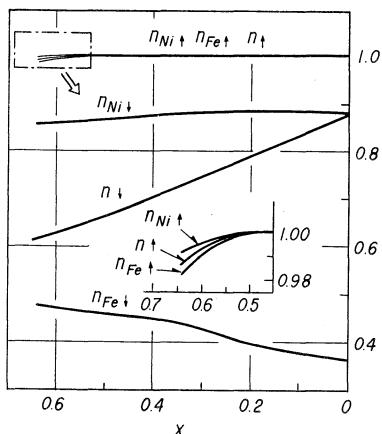
た。電子の数はNiでは1原子当り $9.4 \div 5 = 1.88$ (5は実際のdバンドでは5個のバンドが縮退しているため)としFeでは $7.2 \div 5 = 1.44$ とした。第6図の計算では、 $x > 0.65$ では強磁性状態に相当する解がえられない。常磁性状態と強磁性状態のエネルギーは、 $x$ が0.65と0.5との間でひとしくなるが計算の精度が十分でないためにそれ以上のことは決められなかった†。第6図から見られるように、 $x$ が0.5より小さい間は、上向きスピンの状態はすべてフェルミ準位より下にあり、その状態密度は第5図の $\rho_0$ からあまり形が変わっていない。一方下向きスピンの状態は、広い範囲に拡がりその形も $\rho_0$ からかなり崩れている。これは上向きスピンでは、 $\epsilon_{\text{Fe}\uparrow}$ と $\epsilon_{\text{Ni}\uparrow}$ との差は(6式の第1項の差( $\epsilon_{\text{Fe}} > \epsilon_{\text{Ni}}$ である))を第2項が打ち消す( $\langle n_{\text{Ni}\uparrow} \rangle > \langle n_{\text{Fe}\downarrow} \rangle$ )ためにかなり小さいこと、下向きスピンでは、第1項の差がそのまま効いてきて $\epsilon_{\text{Ni}\downarrow}$ と $\epsilon_{\text{Fe}\downarrow}$ との差が大きいことによる。第7図に $\epsilon_{\text{Ni}\uparrow}$ 等の大きさとその $x$ 依存性を示した。



第7図  $\epsilon_{\text{Ni}\uparrow}$ ,  $\epsilon_{\text{Ni}\downarrow}$ ,  $\epsilon_{\text{Fe}\uparrow}$ ,  $\epsilon_{\text{Fe}\downarrow}$  の濃度依存性

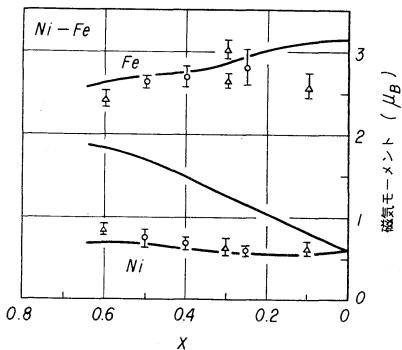
$x < 0.5$ では上向きスピンの電子はNi原子でもFe原子でも1個であるから、下向き電子の平均値は $x$ に対して直線的に減少し、したがって磁化は $x$ に対して直線的に増加する。しかしこのとき、Fe原子、Ni原子それぞれについての下向きスピンの電子の数は一定ではなく、Fe原子では $x=0$ で0.37(実際にはその5倍である)から $x=0.5$ で約0.46まで増加する。第8図にその様子を示した。Ni原子ではそれに応じて $x=0$ から $x=0.5$ まで下向きスピンの数は少し減少する。この傾向は定性的には、Feの濃度が小さいときは、Fe原子で大きい振幅をもつ波動関数は専らエネルギーの高い状態に限られ、純粋なFeと比べてFe原子での電子のエネルギー分布はエネルギーの高い方へ押し上げられた形になっていいると考えられる。Feの濃度がましてくると、Σの虚

† 計算の精度が悪い原因是、強磁性状態と常磁性状態とで状態密度関数の形(エネルギー依存性)がかなり異なるためである。rigid band近似では、これらがひとしいためにエネルギー差を簡単に計算することができる。



第 8 図 下向きスピンの電子数の濃度依存性  
 $n_{\uparrow}$ ,  $n_{\downarrow}$  は平均電子数

数部分が大きくなり Fe 原子中の電子も低エネルギーの状態にあるのがまじてくるので、 $\langle n_{Fe\downarrow} \rangle$  が増加していく。この傾向が実際にもあるということは、計算された Ni 原子、Fe 原子の磁気モーメントが第 9 図に示すように、中性子回折による実測値とよく一致していることからうかがえる。

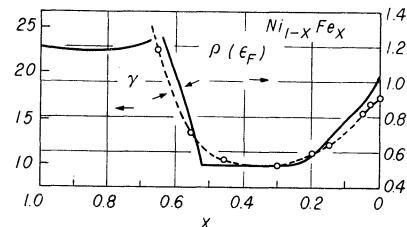


第 9 図 計算された原子磁気モーメント(曲線)  
と実験データとの比較

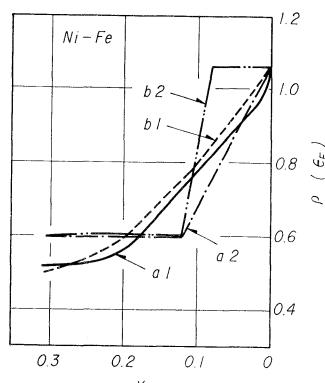
$x \geq 0.5$  で上向きスピンの状態がフェルミ準位より上へ拡がるのは、上記の  $\langle n_{Fe\downarrow} \rangle$  の増加に伴って、 $\epsilon_{Fe\uparrow}$  が(6)式の第 2 項を通じて上へ押し上げられるためであることがわかる。上向きスピンの状態がフェルミ準位より高いエネルギーへ拡がると、それによって  $\langle n_{Fe\uparrow} \rangle$   $\langle n_{Ni\downarrow} \rangle$  が 1 より減少し、磁化が減少する。 $x = 0.65$  で液化が急激に減少して強磁性状態の解がなくなる。以上の解析を通じてはじめに述べた rigid band 近似の解釈の矛盾は説明されたといってよく、 $\langle n_{Fe\downarrow} \rangle$  の小さな変化が強磁性状態の消失をもたらすわけで、決して平均電子数の変化が原因ではない。

以上の電子状態の組成依存性は、フェルミ準位での状態密度  $\rho(E_F)$  の変化と低温での電子比熱の係数との比較

でも実証される。第 10 図にそれを示した。ここで注意すべきことは、第 1 に Fe の濃度の小さい領域での  $x$  の增加に伴う  $\rho(E_F)$  の減少である。この減少は、仮定した状態密度関数  $\rho_0(\epsilon_k)$  (第 4 図) の形によるものでないことは、第 11 図の計算結果が示している。すなわち、下向きスピンの状態だけが  $\rho(E_F)$  に寄与するとすると、もし rigid band 近似的な考えがなりたつならば、図に示したように  $\rho(E_F)$  は  $\rho_0(\epsilon_k)$  の形をそのまま反映するはずである。ところが、CPA の計算結果では、二つの  $\rho_0(\epsilon_k)$  についての計算結果はよく似ていて、 $\rho(E_F)$  の濃度依存性はむしろ合金での散乱の影響による状態密度の変化であることを示している。一般的にいって、AB 合金で  $|\epsilon_A - \epsilon_B|$  に比べて小さいエネルギー範囲での  $\rho_0(\epsilon_k)$  の微細構造は、散乱の影響で平均されてしまって合金の状態密度にあらわれないといつてよい。第 10 図では、 $\rho(E_F)$  が  $x > 0.5$  で急激に増加する。これは上向きスピンのバンドが  $\rho(E_F)$  に寄与するようになるからである。これについては、しかし、より深い物理的考察が必要であるので次節で改めて議論する。



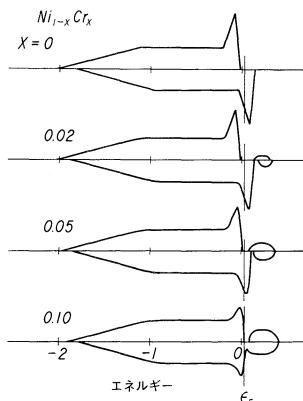
第 10 図 フェルミ準位での状態密度の濃度依存性。 $\gamma$  は電子熱比の係数で、 $\gamma$  と  $\rho(\epsilon_F)$  とは、水平部分で一致するようにして比較した



第 11 図  $\rho(E_F)$  の濃度変化。A バンド、B バンドの比較。a, b は第 4 図の A バンド、B バンドにそれぞれ対応する。a1, b1 は CPA の計算結果、a2, b2 は rigid band 近似である

### 5. 他の Ni 合金(*fcc*)と CPA の効用の限界

$Ni_{1-x}Mn_x$  は、 $x$  が小さい間は磁化が増加するが、Slater-Pauling 曲線から次第にはずれて減少に転じ、 $x \approx 0.2$  で強磁性が消失する(第 1 図参照)。 $Ni_{1-x}Cr_x$  では  $x$  が増加すると共に急激に磁化が減少する(第 1 図参照)。 $Ni_{1-x}Cr_x$  の  $x$  が小さい場合については Friedel の有名な理論があり、Cr の原子軌道のエネルギー(前節のモデルでは  $\epsilon_{Cr}$ ) が Ni の対応する量に比べて高いエネルギーをもつので、ただ 1 個の Cr 原子が Ni 中に存在するときでも、フェルミ準位の上に上向きスピンの電子の準位を 1 個(*d* 軌道の縮退を考慮すれば 5 個)作る。したがって  $Ni_{1-x}Fe_x$  の  $x > 0.5$  の場合に対応した状態が  $x = 0$  から実現していると考えられる。第 12 図に  $Ni_{1-x}Cr_x$  についての CPA の計算結果を示す。 $Ni_{1-x}Mn_x$  では、このような事態が  $x \approx 0.05$  付近からはじまるようで、それより小さい  $x$  については(すなわち不純物としての Mn 原子の場合には)、上向きスピンの状態はまだフェルミ準位より低いエネルギーに留っているようである†。



第 12 図  $Ni_{1-x}Cr_x$  についての CPA の計算結果(状態密度)。上半は上向きスピン、下半は下向きスピン

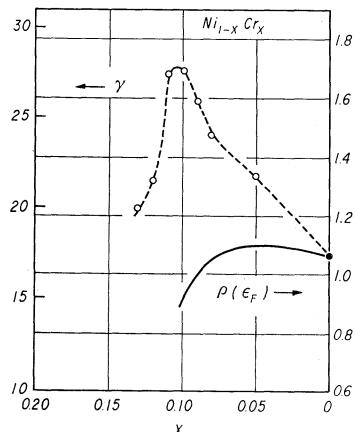
上記の説明は CPA の計算にもとづいているが、しかしこれが正しい物理的描像を与えていたかどうか疑問である。 $Ni_{1-x}Mn_x$  の磁化の挙動については、以前からこれは二つの Mn 原子間の反強磁性的相互作用によるもので、Mn の濃度( $x$ )が増えると Mn 原子同志が隣り合う確率が増加し、したがって全体の磁化とは逆方向を向

† 実際には  $x$  が小さいところの  $Ni_{1-x}Mn_x$  の磁化の増加は Mn が約  $3 \mu_B$  の磁気モーメントをもつことに相当している。これはここで述べているモデルから期待される値約  $3.8 \mu_B$  に比べて大分小さいので、1 個の Mn 原子によっても若干の上向きスピンの状態がフェルミ準位より高いエネルギーをもつようになるのかも知れない。より詳細な計算が必要であるが将来の問題である。

く磁気モーメントをもつ Mn 原子が増加して磁化を減少させるという考えが有力であった。最近この合金についてくわしい中性子線回折の実験が行なわれ<sup>(10)</sup>、事実すべての Mn 原子に一様な向きおよび大きさの磁気モーメントを持たせるというモデルではどうしても実験データと矛盾し、上記のように隣り合う Mn 原子は、反平行の磁気モーメントをもつという仮定をすれば実験データを説明できるということが示された。 $Ni_{1-x}Mn_x$  以外の合金についてはまだこのようなはっきりした実験が行なわれていないが、 $Ni_{1-x}Fe_x$  の  $x > 0.5$  でも同じような事態が起こっていることが想像される。上向きスピンの状態がフェルミ準位より低いエネルギーをもつような場合は、磁気モーメントを逆向きにするには高いエネルギーを必要とするので、各原子の磁気モーメントは比較的安定していて CPA の計算のように一様な大きさの磁気モーメント(もちろん原子の種類には依存するが)を仮定することは悪くない近似であると考えられる。しかし上向きスピンの状態がフェルミ準位より上に拡がるようになると、磁気モーメントの大きさはかなり敏感に隣接原子の組成によって変化するということは、CPA の計算でもこのような場合磁気モーメントの大きさが濃度  $x$  によって急激に変化することからもうかがわれる。

上記の問題に関連して、前節に述べた  $Ni_{1-x}Fe_x$  の電子比熱の  $x > 0.5$  での急激な上昇についても、CPA 的な物理像がそのまま成り立つかどうか疑問であることを述べよう。この付近では強磁性から常磁性への転移温度(キュリー点)も第 5 図に示したように急速に低下する。キュリー温度付近で各原子の磁気モーメントがどのような振舞いをするかということは遷移金属の磁性の中心問題の一つである。バンド電子という記述に固執して、CPA で与えられるエネルギーバンドに電子が熱的に分布するとしたのでは、各原子の磁気モーメントの方向の揺らぎに相当する熱的励起が考慮されていない。これを取り扱う有効な記述はまだ将来の問題であるが、(6)式による平均的な電子間相互作用の取り扱い(Hartree-Fock 近似)から一步進んだ議論では、上記の揺らぎがキュリー温度付近で電子の有効質量に大きな影響を及ぼし、ひいては電子比熱を大きくすることが結論されている<sup>(11)</sup>。 $Ni_{1-x}Fe_x$  の  $x > 0.5$  の領域でも、CPA による一電子近似からの結論だけで電子比熱の挙動が説明されたとするのはいささか性急に過ぎるであろう。事実  $Ni_{1-x}Cr_x$  についての CPA の計算結果では、強磁性が消失する濃度付近での電子比熱の大きな上昇はとても説明できないようと思われる(第 13 図)。

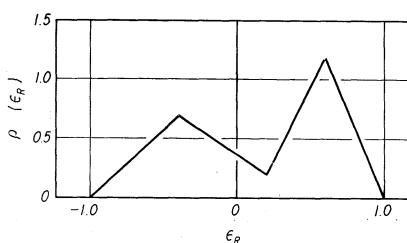
- (10) H.R. Child and J.W. Cable : J. de Physique, **32** (1971), C1-67.
- (11) N. F. Berk and J. R. Schrieffer : Phys. Rev. Letters, **17** (1966), 433; S. Doniach and S. Engelsberg : Phys. Rev. Letters, **17** (1966), 750.



第13図  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x$  のフェルミ準位での状態密度の濃度依存性と電子比熱  $C$  の濃度依存性。ただし  $\gamma$  のピーク付近の値については、実験データの解析上の問題があつて疑問がある

#### 6. Fe 合金(*bcc* 構造)への応用

$\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ ,  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$  等の *bcc* 構造の強磁性合金について簡単に結果を述べる。*bcc* 構造の *d* バンド(純粹金属の)は、バンドの真中の深い谷でへだてられた二つの山が大きい特徴である。これは大雑把には、体心位置の原子と隅の原子との結合軌道(bonding orbital)の状態と反結合軌道(antibonding orbital)の状態に相当する。 $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$  と  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$  の強磁性の大きな相違は、前者ではその飽和磁化は  $x$  の関数としてあまり大きく増加しないが、後者ではかなり増加して後減少に転ずることである(第1図参照)。このとき電子比熱は、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$  は  $x$  の関数として増加し  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$  では減少して極小値をへて再び増加する。このような違いを、rigid band 近似で説明することは難しいが、CPA による計算はかなり明快な説明を与える。第14図に示すように、強磁性状態の Fe の *d* バンドは、下向きスピニについてはフェルミ準位が、状態密度曲線の極小付近にあると考えられる。ここで Co との合金では、上向きスピニ、下向きスピニいずれについても  $|\epsilon_{\text{Fe}} - \epsilon_{\text{Co}}|$  がバンドの二つの山の間の距離に比べて小さく、あまりバンドの形を変えない。 $x$  が小さい間はフェルミ準位は下向きスピニについ



第14図 *bcc* Fe の *d* バンドのスケッチ

ては極小付近に留っているので、平均電子数が(すなわち Co の濃度が)ふえると上向きスピニの状態についてフェルミ準位は状態密度の小さい方へ移動し、結果として磁化が増加しフェルミ準位での状態密度は減少する。さらに  $x$  が大きくなると下向きスピニでのフェルミ準位が状態密度の大きい方へ移動するので電子比熱は極小をへて増加に転じる。一方  $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$  では  $|\epsilon_{\text{Fe}} - \epsilon_{\text{Ni}}|$  がかなり大きいので、とくに下向きスピニの状態密度曲線の形が  $x=0$  (すなわち Fe) の形から変わって行き、二つの山の間の谷(すなわち極小)の底がかなり上昇する。このためフェルミ準位での状態密度は  $x$  の関数として最初から増加する。一方磁化の方は下向きスピニの電子の数も増加するので、全体として  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$  に比べてあまり増加しない。

以上のほか  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$  についても実験データとよく一致する結果がえられたが、詳細は近く発表の予定の論文にゆづりたい。

#### 7. rigid band 近似について

以上 CPA の応用の一端を紹介したが、一方今まで rigid band 近似がかなりよく実験データを説明したと見られる例が少なくない。この点につき少し考察を加えておきたい。“rigid band 近似がなり立つ”とされている場合、それがどのような意味で“なり立つ”かというのは実際にはかなりあいまいである。たとえば、ある物理量を平均電子数の関数と考えたとき、数種類の合金についてのデータが一つの曲線の上に乗ると rigid band 近似がよいとされる。しかしこれは、rigid band 近似の基本的な考え方を決して正当化するものではないし、一つの物理量については上記の plot がなり立つても、他の物理量ではなり立たないことが多い。例として 3 元合金  $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y}$  をとり上げると、この合金での *fcc* 相と *bcc* 相の境界は、大体平均電子数が一定の線であらわされることが知られている。飽和磁化についてはあまりくわしい測定がないが、その値が急速に減少して強磁性が消滅する組成も恐らく平均電子数一定の線の上にあることが期待される。この場合に、CPA を拡張することは容易で、コヒーレント・ポテンシャルを決定する条件としては、(4)式の代りに  $xt_{\text{Fe}} + yt_{\text{Co}} + zt_{\text{Ni}} = 0$  ( $z = 1 - x - y$ ) を採用すればよい。計算の結果では、強磁性が消える組成は、大体平均電子数一定の線の上にあることが確かめられた。しかし、このとき Co の磁気モーメントの大きさは、計算によると平均の電子数だけの関数とみなせるような振舞いをしない。一方 CPA での強磁性消失は、 $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$  の場合と同じように、上向きスピニの状態がフェルミ準位よりも高いエネルギーにも拡がるようになると、磁化が急速に減少することに由来し

ている。3元合金でも、Fe 原子の原子軌道のエネルギー  $-\epsilon_{Fe\uparrow}$  が  $\langle n_{Fe\downarrow} \rangle$  の変化に応じて次第に高くなることが、上向きスピンの状態をフェルミ準位よりも上へ押し上げる原因となる。このとき  $\langle n_{Fe\downarrow} \rangle$  がほぼ平均電子数の関数とみなせることができ、飽和磁化が Slater-Pauling 曲線から外れて急速に減少する組成については rigid band 近似がなりたつように見える理由である。

従来 rigid band 近似がよいとされている例を検討すれば、大ていの場合直接 rigid band 近似を正当化するものではなく、たまたまある物理量が平均電子数の関数のように振舞うということに過ぎない。もちろん前にも述べたように、2元合金  $A_xB_{1-x}$  でエネルギー差  $|\epsilon_A - \epsilon_B|$  が小さい場合、rigid band 近似が大雑把にはなりたつとしてよい。強磁性合金では電子間相互作用((6)式の第2項)の差が、(6)式での第1項の差を打ち消して、 $|\epsilon_A - \epsilon_B|$  が非常に小さくなっている場合がある。たとえば Fe-Co-Ni 系で上向きスピンの電子状態については、状態密度はほとんど純粋な金属での形を保存している。しかしこの場合下向きスピンの状態では、原子軌道のエネルギー差が大きいために、rigid band 近似はなりたたない。常磁性の合金では、周期律表で上下の関係のものの間の合金をのぞくと、rigid band 近似が正当化されるほど  $|\epsilon_A - \epsilon_B|$  が小さくなる場合は無いといってよい。

## 8. 非遷移金属との合金

CPA による計算は、遷移金属同志の合金の磁気モーメントの分布についてはかなり有効であった。この場合計算の基礎となつたのは  $d$  バンドについての tight binding 近似によるモデルであった。このモデルは、Zn, Al, Si 等の非遷移元素と遷移元素との合金に応用することは難しい。これらの合金についての理論的研究はいままであまり手がつけられていなかったが、最近筆者の研究室では、非遷移元素の不純物原子が 1 個遷移金属中に存在する場合の電子構造の計算を通じて、一つの物理像を作りつつある<sup>(12)</sup>。以下にこれらの合金についての若干の興味ある問題と電子構造との関係を簡単に議論しておく。なお、これらの合金についての計算はまだ濃度の高い無秩序合金についての CPA の計算を行なう域にまで達していない<sup>†</sup>。

(12) J. Kanamori and K. Terakura : J. de Physique, 32 (1971), 282; K. Terakura and J. Kanamori : Progr. Theoret. Phys., 46 (1971), 1007.

<sup>†</sup> tight binding model を用いることはできないが、CPA の理論を拡張してこれらの合金の電子構造を計算することは原理的には可能である。最近 Cu-Al についての計算が報告されているが、これは計算の方法に疑問があつて、CPA の計算とはいえないようである。文献(5)参照。

Ni 中の Cu, Zn, Al, Si, Sb 等は、急激な磁化の減少をもたらし、不純物原子 1 個当たりの磁化の減少は、それぞれ 1, 2, 3, 4, 5  $\mu_B$  に近い値でこれらの不純物原子の価数と大きい相関がある(第1表)。一方 Fe 合金ではこのような相関がない。Ni 合金の磁化の減少については、これらの原子の価電子が下向きスピンの  $d$  バンドの空孔をみたすとか、またこれらの価電子が隣接する Ni 原子の  $d$  軌道に入つて不純物原子の原子芯(atomic core)の荷電をスクリーンするという表現がよくつかわれる。しかしこれらの原子が、そのすべての価電子を失つてイオン化するとは考えられないので、上記のような表現は実際の事態を正確にはいいあらわしていないと考えるべきである。

第1表 Ni の飽和磁化の非遷移元素不純物による減少。不純物原子 1 個当たりの値を示す  
(J. Crangle and M.J.C. Martin : Phil. Mag., 4 (1955), 1006)

溶質元素	原 子 価	$-d\mu/dc(\mu_B)$
Cu	1	1.14
Zn	2	2.11
Al	3	2.80
Si	4	3.77
Ge	4	3.70
Sn	4	4.22
Sb	5	5.31

上記の Ni 合金での実験事実は、不純物原子の価電子の原子軌道と母体の  $d$  バンドとの混りを考えると合理的に説明することができる。話が少しこみ入っているので詳細は省略させていただくが、非遷移元素の不純物原子のいわゆる  $s$  電子、 $p$  電子等の価電子は、周囲の遷移金属の原子の  $s$  軌道、 $p$  軌道と混り合つた状態にあるだけではなく、 $d$  バンドと混り合つた状態にあることを強調しておきたい。Ni 合金の強磁性だけではなく、常磁性合金である Pd-Al 等でも、関連した興味ある実験事実とその理論的解釈がえられていることを付記しておきたい。なお強磁性合金中では、これら非遷移元素の不純物原子は、ほとんど磁気モーメントをもっていないと考えられる。しかし、上記の  $d$  バンドとの結合によって周囲の遷移金属原子の磁気モーメントの大きさを乱すことができるわけである。Ni 合金の磁化の減少の機構は、簡単にいえば、非遷移元素不純物原子の価電子の原子軌道と  $d$  バンドとの混合の結果、反結合軌道に相当する状態がフェルミ準位よりも高いエネルギーのところに生ずることによる。このため周囲の Ni 原子の上向きスピン  $d$  状態のいくらかがフェルミ準位よりも高いエネルギーをもつようになって電子を失い、その補いとして下向きスピンの電子が増加する。これだけでは定量的な説明にならないが、くわしい計算によって、価電子の数

磁化の変化との間に強い相関があるべきことが示されている<sup>(12)</sup>。

### 9. 結び とくに局在電子模型との関連について

CPA の計算は、遷移金属の磁気モーメントを荷う *d* 電子が、原子から原子へと渡り歩くバンド電子(itinerant electron model 遍歴電子模型ともいう)であるとしている。昔から、遷移金属の磁気モーメントを荷う電子については、このほかに局在電子模型(localized electron model)という考えがあった。これは、文字通り解釈すれば、磁気モーメントを作る電子は、各原子に局在していて、移動することはないと考えるものである。この二つの模型には一長一短があり、また実験的にもどちらの模型が正しいかということを決める材料に乏しいとされていた。しかし、今日では、素朴な意味でのこの二つの模型の対立というのは、もはや問題ではなく、むしろ問題の所在が、理解の進歩につれて変わってしまったと見るべきである。以下この点を簡単に説明しておきたい。

今まで議論してきた強磁性状態は、すべて与えられた合金の基底状態(最低エネルギーの状態)という意味であった。この基底状態を議論するに当っては、遍歴電子模型から出発するのが合理的であることは、理論的実験的にすでに解決された問題であるといってよい。元来、整数値(ボア磁子の単位で)でない磁化の値を説明するた

めにも、またより立ち入った証拠としては、ド・ハース・ファン・アルフェン効果、ホール効果等の測定を通じて、*d* 電子も電気伝導に参加する電子であることが実験的に示されている。CPA の計算と実験とのよい一致も一つの証拠といってよいであろう。

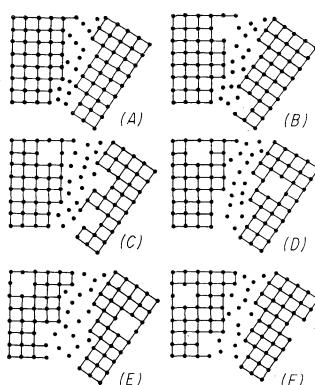
今日では遷移金属については、局在電子模型の意義は、有限温度とくにキュリー温度の近傍から常磁性状態での各原子の磁気モーメントのゆらぎを記述するに当って、遍歴電子模型とは異質の描像を与える点にある。電子はバンド電子であっても、各原子の磁気モーメントは一種の電子の集団運動の結果として局在電子模型的な、あるいは別の言葉でいえばイオン結果の磁性体での磁気モーメントのゆらぎに対応した運動をすることは可能であると考えられる。すなわち Curie 温度の数倍程度のエネルギー範囲にわたって、バンド電子の描像では存在しない別の励起状態が存在すると考えられる。これを実際に計算するには遍歴電子模型から出発して電子間の相互作用による電子の運動の相関を高次の近似でとり入れなければならないが、今のところまだ理論はごく初步的な段階にあるとしかいえない。局在電子模型は、一つの極限での電子の運動の相関の様子をを与えているという意味で、有限温度での色々な現象を理解する助けとなっているのが現状である。

(1972年3月15日受理)

### デモンストレーション(5)

#### 多結晶と欠陥

図は、異なる方位をもつ二つの結晶粒の間の粒界における不規則層を示すものである。この一連の図は、空孔の発生源または消滅中心としての粒界の作用を描いているものであるが、この機構は重要性のわりには余り説明されていない。図の(A)から(F)のような過程で、空孔が粒界から格子内へ入り込み、一方、結晶の端部の不規則層で新しい格子点が形成される。粒界が一つの



源として作用する場合、その粒界に對して反対側の関連点は逆に粒界から離れるように移動する。これは、引張の下での粒界における Nabarro-Herring マイクロクリープをあらわしている。また、(F)から(A)への過程は、空孔の消滅中心としての粒界の作用を説明するものである。

(H.J.McQueen : Metals and Materials, 2(1968), 323 より)

(M.S.)