

ら³⁰⁾, Ni-Fe (Kondorskii, Sedov³⁹⁾, Kouvel, Wilson⁴⁰⁾, Ni-Fe-Mn (Nakamura ら³⁵⁾) である。4.2Kでの測定値は文献 30, 33, 39) である。それ以外の文献の値は、外挿法、ないしは熱力学的関係式を使って、 σ_s の圧力係数の温度依存から推定したものである。 σ_s の圧力効果の実験が正確であれば、推定値と実験値(4.2K)とはよく一致するようである⁴¹⁾。なお、 σ_s の圧力効果の温度依存からは、ここで述べた σ_0 の圧力係数が求まるが、いま一つ T_c の圧力係数⁴¹⁾も求められる。これらに関する熱力学的関係式は Bloch の紹介^{4, 23)}が詳しい。

Fig. 7 からも Fig. 5 の場合と同様に、かなりまとまった結果が得られる。すなわち、(i) Ni, Fe, Co の単体では $\sigma_0^{-1}(\Delta\sigma_0/\Delta p)$ の符号は負であり、しかも大きさはほぼ同じである。この大きさの点については $\Delta T_c/\Delta p$ の傾向とかなり違う。(ii) 引用したすべての合金系では、符号についてはすべて負である。(iii) 絶対値は全体として $\Delta T_c/\Delta p$ の場合よりも比較的 T_c が高いところから急激に増加する。(iv) Ni-Cu, -Pd (ここまでは $\Delta T_c/\Delta p$ と同様)、さらに Ni-Pt と三つの系はほぼ一つの曲線に沿って変化しているとみてよさそうである。(v) Ni-Fe, -Fe-Mn 系は、上記の合金とは別ではあるがやはり $\Delta T_c/\Delta p$ と同様に一つの曲線に沿って変化しており、図中で位置的に Ni-Cu などの系より絶対値の増加は T_c の高いところから始まっている。(vi) Invar 合金では $\Delta T_c/\Delta p$ と同様に大きな負の値をとるが、 c_F 近くの ($T_c \rightarrow 0$) Ni-Pt もほぼ同じくらい大きい。

以上まとめると、Fig. 5 の $\Delta T_c/\Delta p$ と Fig. 7 の $\sigma_0^{-1}(\Delta\sigma_0/\Delta p)$ の T_c 依存 (組成依存) は互いに決して無関係でなさそうだ、ということである。書いてしまうと短い、含む意味は深いと考えてよい。

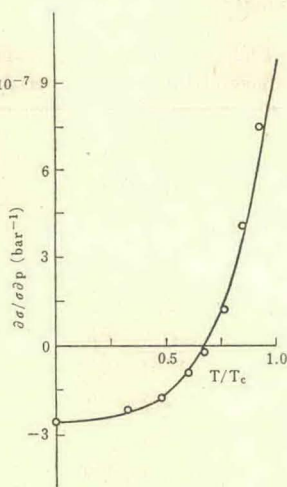


Fig. 8 $\sigma_0^{-1}(\Delta\sigma_0/\Delta p)$ as a function of T/T_c for Ni²⁵⁾.

なお、測定法のところでもふれておいたが、 σ_0 の圧力微分 $\Delta\sigma_0/\Delta p$ は熱力学的に強制磁歪と結びつく。

長岡・本多先生の論文³⁾にも既にこのことは少しふれておられ、その後も幾つかの論文があったが、本格的な取り組みとその成功でたびたび引用に出されているのが、Tange, Tokunaga の Ni についての強制磁歪の論文²⁵⁾である。Fig. 8 は彼らの強制磁歪の温度依存のデータを σ_s の圧力係数に換算して T/T_c の関数として描いたものである。

後述する Mathon⁴²⁾の理論計算で引用されている。文献 43) の比較的狭い温度範囲での σ_s の圧力効果の実験結果も Fig. 8 の曲線上によくのっている。強磁性 Invar 合金の T_c, σ_0 の圧力効果も現在注目をあびている研究で、わが国では京大中村研が精力的にやっておられ、そこでも強制磁歪が大いに活用⁴³⁾されている。

3.2 鉄族強磁性元素と希土類元素との金属間化合物

3.1 では鉄族 (3d) 強磁性元素 Fe, Co, Ni (以下 M と書く) 同士、およびそれらのうち、とくに Ni と 3d, 4d, 5d 遷移元素との合金を取り扱ったが、いま一つ磁性面で重要な元素が希土類元素* (R と書く) で、磁性は 4f 電子が担う。この節では、Y, La, Th も R に加えて M と R との強磁性金属間化合物をとり上げる。

一般に M と R とは、かなり多くの組成比で化合物を作り、結晶構造もまた多様である。また Y なども同じ傾向を示す。R-M で強磁性を示す化合物の例をあげると、 RM_2 (cubic, hexagonal), RM_3 (hexagonal, rhombohedral), R_2M_7 (hexagonal), RM_5 (hexagonal), R_2M_{17} (hexagonal, rhombohedral) などである (括弧内は結晶構造である)。磁性面からみると、これらの化合物は常圧下で系統的によく調べられている⁴⁴⁾。一方、圧力効果を考えるに際して有益と思われる情報は、M 原子はこれら R-M 金属間化合物中でも M 単体金属中にあるときとほぼ同じ電子状態を保ち、したがって電子間相互作用も 3d 間の方が 4f 間のそれよりも大きい、ということである。このことは、圧力効果においても 3.1 で取り扱った鉄族基金属合金と、全般にわたってということはないにしても、まとめればかなり似た結果が期待されそうである。さらに、化合物では原子の結晶学的配位が決まっていることに対して 3.1 の場合は不規則合金であることについては、R-M 化合物は上述のように組成比および元素間の組み合わせの数も多いため、化合物全体としてはほぼ合金系として取り扱ってもよさそうである。

緒言で引用した Patrick (1954)²⁾が既に Gd の $\Delta T_c/\Delta p$

* 最近では永久磁石材料とか、クリーンエネルギーに関連した希土類水素化合物など、応用面でも注目をあびているため基礎研究も一段と深くやる必要がある。

を測定していることからみても、希土類も単体から始めて、合金、化合物と磁性的の圧力効果のデータもまた膨大⁴⁾である。さらに結晶構造が積層的にみて似かよっている希土類には、圧力誘起の結晶変態⁴⁵⁾も起こり、圧力効果全般についても興味ある事項は豊富である。

3.2.1 キュリー点の圧力効果

さて R-M 系の磁性的の圧力効果のうち、とくに $\Delta T_c/\Delta p$ は、最近欧州で精力的に研究されておりデータも豊富である。Fig. 9 はそれらのまとめである。ただしデータには R と M との組成比は記入せず R に対する M の種類のみを与え、Fig. 5 と同じように T_c の関数としてまとめた。引用した文献は Bloch ら⁴⁶⁾、Bloch, Chaisse⁴⁷⁾、Brouha, Buschow^{48,49)}、Jaakkola ら⁵⁰⁾である。なお、すぐわかるように、Co グループのなかで Y-Co 系と、 ThCo_{5+x} ($0.2 \leq x \leq 3.8$) とは他の R-Co とそれぞれ別の記号で示しておいた。測定は自己・相互誘導法によっている (2. 参照)。

Fig. 5, 7 にならうと、Fig. 9 ではっきりいえる結果は以下のとおりである。(i) まず ThCo_{5+x} 系(●)はおどろくほど Fig. 5 の Ni-Fe 系の T_c 依存性に似ており、さらに $\Delta T_c/\Delta p$ の絶対値の最大値も Invar 合金のそれに近い。(ii) Fe 系は、 T_c 依存の曲線の曲率の符号がこれまでに引用した系と逆ではあるが、 T_c の減少に伴い、 $\Delta T_c/\Delta p$ の符号の逆転は起こっている。(iii) 符号の逆転は T_c の高い Co 系でも起こっている。(iv) Ni 系は、符号は負であるが、 $\Delta T_c/\Delta p$ さらには T_c にも R 依存性がほとんどなく、両方も値は小さい。言い換えると Ni グループは限られた領域に $T_c, \Delta T_c/\Delta p$ とも集中している。(v) それに反して Co グループは $T_c, \Delta T_c/\Delta p$

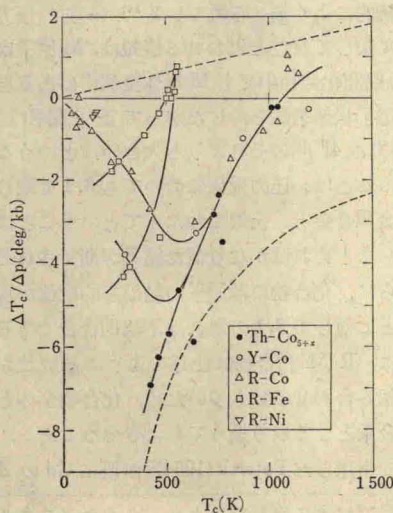


Fig. 9 $\Delta T_c/\Delta p$ as a function of T_c for RM intermetallic compounds. See the text about the dotted line in this figure.

とも存在範囲が広い。R-Co 系では T_c が減少すると $\Delta T_c/\Delta p$ の絶対値が小さくなる枝があるが、これは RCO_2 系列である。

なお、Fe グループの $\Delta T_c/\Delta p$ の符号の逆転は、Y-Fe 系では組成比に対して非常に系統的で興味深いので、Buschow ら⁵¹⁾より引用した T_c の p 依存性を別個に Fig. 10 にのせた。

また Fig. 9 にはのせなかったが、3元系 $\text{Th}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_5$ ⁵²⁾, $\text{La}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_5$ ⁵³⁾ では T_c が減少すると $\Delta T_c/\Delta p$ はほぼ一定となる。強い傾向だけを対応させれば Fig. 5 の Ni-Cu のようである。

3.2.2 自発磁化の圧力効果

σ_0 の圧力効果は T_c のそれに比べると数は少ない。また組成も片寄っている。Table 2 は Buschow ら⁵¹⁾の論文から引用したものである。系統的なものは得られないが、ただ一つ σ_0 が圧力によって増加するという結果が

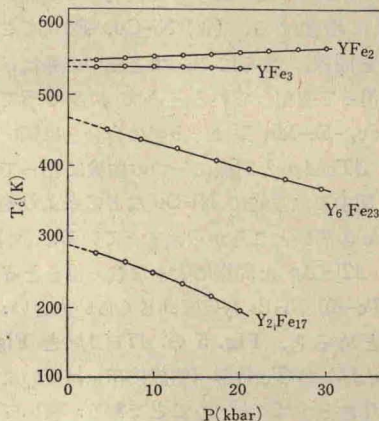


Fig. 10 Pressure dependence of T_c for YFe compounds⁵¹⁾.

Table 2 Effect of pressure on magnetization for several intermetallic compounds⁵¹⁾.

| | $\frac{1}{\sigma_0} \frac{d\sigma_0}{dp}$ (kbar ⁻¹) | $\frac{d \ln \sigma_0}{d \ln V}$ |
|-----------------------------|--|----------------------------------|
| ThCo_5 | 0 ± 0.5 | 10^{-3} |
| Y_2Co_7 | 0 ± 0.5 | 0 |
| YCo_3 | -1.7 ± 0.5 | 2 |
| Y_2Fe_{17} | 0 ± 0.5 | 0 |
| YFe_2 | 1 ± 0.5 | -1 |
| CeFe_2 | -2.7 ± 0.5 | 2 |
| $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}$ | 1 ± 0.5 | -1 |
| ThFe_5 | 1 ± 0.5 | -1 |
| Th_2Fe_7 | 1.5 ± 0.5 | -1.5 |
| ThFe_3 | -5 ± 0.5 | 5 |