

がある。前者では、 σ_{80} は圧力により減少するが^{10a)}、温度依存から、 $\Delta\sigma_s/\Delta p$ が T_c 近くになると符号を変えて正になる組成範囲があることを見出している^{10c)}。これは圧力により σ_{80} は減少、 T_c は増加する場合には期待されていたことである¹²⁾。Fe-Ni は、4.2°K、常温でやられ、 $\Delta\sigma_s/\Delta p$ は負である。この合金は Ni が 30% のところで、それ以下で b.c.c.、以上で f.c.c. の相転移をするが、 σ_s の圧力効果は f.c.c. の 30% 近くで異常に大きい。たとえば、常温での圧力係数は 30% f.c.c. で -375 (単位上述) だが、40% では -40 ぐらいになる¹⁾。

その他 Mn の成分比により種々の磁性を示す Au-Mn 系では Au_4Mn その他 Cu_2MnIn 等について一連の研究がなされている¹³⁾。

以上の結果に対する本格的な理論はまだ行なわれていないといつてよいが、定性的な議論はいくつかなされている^{5,8,14,15)}。 σ_{80} が圧力を加えて変わるの、バンド理論に立てば、 s, d 電子の分布が変わつて、 d バンドの有効 hole 数が変わると考えられる。これから出発して最近、電気抵抗の圧力効果は、圧力を加えたとき伝導電子の数が変わるとすれば説明できるとして、 σ_{80} の圧力効果に対しての伝導電子の寄与が論じられている⁸⁾。また Fe-Ni の前述の異常性は Fe-Fe 間には反強磁性、Fe-Ni 間には強磁性の交換相互作用が働くとして一応説明されている¹¹⁾。

3. T_c, T_N

J についての直接的な知見を与える T_λ の圧力効果 $\Delta T_\lambda/\Delta p$ は通常次の諸量の測定によつていられる。

(i) σ_s または σ_s^2 ¹⁶⁾、(ii) 透磁率 μ に比例する transformer (a. c. induction) method による二次電圧¹⁷⁾、(iii) 強制磁気抵抗効果¹⁸⁾、(iv) 電気抵抗¹⁹⁾。いずれも常圧、高压下でのそれぞれの量の T_λ 附近の温度依存から T_λ の変化量を求めるもので、(ii) では二次電圧が急激に下がる、(iii) (iv) は異常性 (たとえば (iii) では peak) を示す温度でもつて T_λ とするのである。つぎに、(iv) として、 T_λ は変態点なので、当然常圧の下での種々の物理量に異常変化がおり、 $\Delta T_\lambda/\Delta p$ は、それらの量を用いて求めることができる。変態が一次なら Clausius-Clapeyron の式で、二次なら、たとえば、比熱、体膨脹率の異常変化量 Δc_p 、 $\Delta\beta$ により、比容積を V として、Ehrenfest の式

$$\frac{\Delta T_\lambda}{\Delta p} = \frac{T_\lambda V \Delta\beta}{\Delta c_p} \quad (3)$$

により求める。また N. M. R.²⁰⁾、帯磁率の測定²¹⁾、 σ_s の圧力効果の温度依存による分離⁴⁾、等がある。圧力は

最近非常に高くなつている。今までのところ、 ΔT_λ は圧力に比例した結果を得ている。データは豊富なので一々詳しいことはあげない。以下 $\Delta T_\lambda/\Delta p$ は度/kbar であり、誤差は省略する。

Fe, Co は $\Delta T_c/\Delta p \sim 0$ ^{17a)}、Ni: +0.35~+0.34^{17a)}、Ni-Cu, Fe-Ni では組成により $\Delta T_c/\Delta p$ の符号の逆転がおきている。すなわち、前者では、Ni から $\Delta T_c/\Delta p$ は Cu の量に比例して減少し、37% Cu 当たりで $\Delta T_c/\Delta p < 0$ となる^{18b)}。後者では f.c.c. 領域で行なわれ、 $\Delta T_c/\Delta p$ は Ni 側の正から、Ni の量が減ると 70% Ni 当たりで負になり、30% Ni (-5.8^{17a)}、-5^{17b)}、-3¹⁴⁾) に達する。その他 Fe-Si もやられている⁸⁾。

これらの結果の解析には $3d$ 軌道の半径を単位とした原子間距離と J との関係を示す Bethe-Slater 曲線を用いての符号の議論¹⁾、^{17a)}、分子場係数の圧力依存の考察^{13c)}、¹⁴⁾ 等がある。分子場の立場に立つと、 T_c の圧力効果は、分子場係数 (つまり J) と σ_{80} との圧力効果で表わされる。最近 T_c 、 σ_{80} の圧力効果のデータを用いて、分子場係数は、原子間距離のほぼ 6 乗に反比例してかわるという報告がある⁸⁾。

Cr では、 $\Delta T_N/\Delta p = -5.1$ ^{19b)} が得られている。これはスピン密度波の理論によると、 T_N の圧力効果には交換相互作用のほかに、体積減少に伴つてのフェルミエネルギーの変化も関連している、ことにも狙いをつけて行なつたものである。

金属間化合物は、種々の磁性を示すため対象として取り上げる意義がある。最近多く行なわれているのは Mn 系である。 Au_4Mn ($\Delta T_c/\Delta p = +2.7$)¹²⁾ 等についての一連の研究¹³⁾、一次の強磁性-常磁性変態をするといわれ、加熱、冷却によりそれぞれ 45°C、35°C を T_λ とする MnAs では、 $\Delta T_\lambda/\Delta p$ はそれぞれ -17.5、-21.0²²⁾ と報告され、 MnTe ^{19a, d)}、 MnTe_2 ^{19c)} の T_N の圧力効果も測定されている。後者は 150 kbar までの圧力下である。Exchange inversion なる機構によるとされている Cr 添加の Mn_2Sb のフェリー反強磁性変態点²²⁾、一次変態を示す FeRh¹¹⁾ 等もやられ、その他 MnF_2 、 CoF_2 ^{21a)}、 MnCO_3 、 CoCO_3 ^{21b)}； CrTe ^{18a)} 等についての報告もある。

フェライトも個別的には行なわれていたが、最近特に、Ni-Zn 系^{17d)} (30, 50, 80, 100% NiO) について系統的にやられ、 $\Delta T_c/\Delta p$ は +0.73~+1.16 の範囲にある。この場合、二つの副格子 A, B 間の互いの交換相互作用 J_{AA} 、 J_{BB} 、 J_{AB} を用いて議論が進められている。

伝導電子を媒介とする間接的交換相互作用が重要である稀土類金属については、Gd から Ho までの重い元素についてやられている。上記の金属についての最近の

85 kbar までの実験では^{17c)}, 高圧になると h. c. p. から S_m 型への相転移がおこっていることを認め, それに対応して高圧相では, μ の測定から低圧相に対応するもののほかにも, 磁気変態点があることをみた. その結果たとえば Tb では, $\Delta T_N/\Delta p$ として -1.07 (5~52 kbar の範囲), -0.83 (35~85 kbar) を得ている. Gd では, μ の変化の他の物質のそれとの類似から, 25 kbar 以上では反強磁性になっている温度範囲があるとしているが, これは 26.7 kbar でスクリュウ型反強磁性構造が現われたらしいという報告²³⁾と一応合う. こうして Gd では $\Delta T_c/\Delta p$ は -1.72 (5~52 kbar), $\Delta T_N/\Delta p$ は -1.46 (25~52 kbar) なる値を得ている. 前者には, $-1.2^{17a)}$, $-1.53^{24)}$, $-1.60^{23)}$ がある. こうして 4f 軌道の半径を単位とする原子間距離と, 交換エネルギーとの間の実験曲線を作り, 定性的には Gd から Ho まで, 原子間距離が増すに従い, 交換エネルギーはなめらかに増加するという結果を得ている.

T_N に関したことはないが, Ho, Er については, 反強磁性領域で, 磁化の圧力効果が測定されている²⁵⁾. たとえば, 77°K で, Ho は 7 Koe まで, 圧力係数 (<0) は磁場に対して一定であるが, それ以上の磁場では, 係数の数値は急に大きくなる. これはスクリュウ構造が破れて, 強磁性配列がおこり始めたことによるものであろうとしている.

4. N. M. R., Mössbauer 効果

測定される共鳴振動数を ν , 超微細相互作用に関する比例常数を A とすると²⁰⁾, 強磁性体では,

$$\frac{1}{\nu} \frac{\partial \nu}{\partial p} = \frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial p} + \frac{1}{\sigma_s} \frac{\partial \sigma_s}{\partial p} \quad (4)$$

となり, 左辺と右辺第二項を求めることにより, A の圧力効果がわかる. たとえば, Fe では $\partial \ln A / \partial \ln V = -0.19$ である. 反強磁性体では σ_s は副格子の磁化となる. また式の変形により $\Delta T_N/\Delta p$ を求めるのにも使われている.

Mössbauer 効果も, 内部磁化以外にも, 核の位置における s 電子の密度等もわかる (isomer shift) ため, 圧力による波動関係の変化等を得ることができるので, 合金, 化合物等の研究にも多く使われている²⁶⁾. 紙面の関係で, 個々については述べられないが, 磁性というより, 磁性体を調べる上で, この項に述べた手段が有力であることは知っておきたい. 圧力は固体圧縮により, 超高压領域で, 測定がすすめられている^{26,27)}.

5. 結晶磁気異方性エネルギー, その他

自由エネルギーが内部磁化の方向に依存する結晶磁気

異方性は, スピン軌道相互作用が関係したものである. 異方性エネルギー定数は, トルク磁力計によって測定される場合が多いが, これは圧力下での測定にはむかない. その代わりに, 磁化曲線をかこむ面積から定数を求める方法にならつた方法が用いられている¹¹⁾. 今までのところ, Fe, Fe-Si, Co でやられているが, 異方性エネルギー定数は圧力によつて減少し, 圧力係数の数値は σ_s のそれより略一桁大きい結果が得られている²⁸⁾. しかしこの種の測定は, 静水圧下で行なう必要があり, また圧力下での磁化過程には慎重な考慮を要する.

最後に, 圧力下での仕事で考慮に入れなければならないものに圧縮率のあることをつけ加えておく.

なお高圧下の物性全般, ならびに技術的なことについては, かなり解説がなされている²⁹⁾.

文 献

- 1) J. S. Kouvel and R. H. Wilson: J. appl. Phys. 32 (1961) 435.
- 2) 辰本, 藤原, 丹下, 岩崎: 日本物理学会講演予稿集 1965年4月 No. 4, p. 151.
- 3) H. Tange: J. Science Hiroshima Univ. A-II, 29 (1965) 17.
- 4) H. Fujiwara, T. Okamoto and E. Tatsumoto: Int. Nat. Conference on the Physics of Solids at High Pressures, April, 1965.
- 5) E. I. Kondorskii and V. L. Sedov: Soviet Physics-JETP 11 (1960) 561.
- 6) E. Tatsumoto, H. Fujiwara, H. Tange and Y. Kato: Phys. Rev. 128 (1962) 2179.
- 7) E. Tatsumoto, H. Fujiwara, H. Tange and T. Hiraoka: J. Phys. Soc. Japan 18 (1963) 1348.
- 8) たとえば D. Bloch and R. Pauthenet: J. appl. Phys. 36 (1965) 1229. の文献
- 9) J. S. Kouvel and C. C. Hartelius: J. appl. Phys. 35 (1964) 940.
- 10) (a) 5), (b) 3), (c) 岩崎, 徳永, 丹下, 藤原, 辰本: 日本物理学会講演予稿集, 1965年4月, No. 4, p. 150. (d) 8).
- 11) J. S. Kouvel: (a) Solids Under Pressure, edited by William Paul and Douglas M. Warschauer (McGraw-Hill, 1963), (b) Metallurgy at High Pressures and High Temperatures, edited by K. A. Gschneider, Jr., M. T. Hepworth and N. A. D. Parlee (Gordon and Breach Science Pub., New York, 1964) の総合報告
- 12) T. Hirone, T. Kaneko and K. Kondo: J. Phys. Soc. Japan 18 (1963) 65.
- 13) (a) 12), (b) 広根, 神垣, 金子, 松本: 日本物理学会講演予稿集, 1965年4月, No. 4, p. 152. (c) T. Hirone, T. Kaneko and K. Kondo: Int. Nat. Conference on the Physics of Solids at High Pressures, April, 1965.
- 14) T. Kaneko: J. Phys. Soc. Japan 15 (1960) 2247.