

With Author's Compliments

H. Fujiwara

高 圧 下 の 磁 性

藤 原 浩・門 松 秀 興

Magnetic Properties under High Pressure

Hiroshi FUJIWARA and Hideoki KADOMATSU

応用物理 第48巻 第5号 (1979) 抜刷

総合報告



5.7, 10.9

高圧下の磁性

藤原 浩・門松 秀興

広島大学理学部物性学科 〒730 広島市東千田町 1-1-89

(1979年1月22日 受理)



Magnetic Properties under High Pressure

Hiroshi FUJIWARA and Hideoki KADOMATSU

Faculty of Science, Hiroshima University,
Higashisenda-machi 1-1-89, Hiroshima 730

(Received January 22, 1979)

Pressure effects on the Curie temperature T_c and the spontaneous magnetization at 0K, σ_0 , are reviewed systematically. The materials concerned are Ni-, Fe- and Co-based transition metal alloys and the intermetallic compounds between rare earth metals including Y, La and Th, and Fe, Co and Ni.

Experimental results of the pressure effect on T_c , $\Delta T_c/\Delta p$, for the alloy systems are similar to the results of the compound systems, when $\Delta T_c/\Delta p$ is considered to be a function of T_c . The results of the pressure effects on both T_c and σ_0 are analysed on the basis of the itinerant electron model. Finally the pressure effects on the magnetocrystalline anisotropy and the internal field, and some materials for which the pressure effect is to be investigated are briefly presented.

1. 緒 言

量子力学的にみた強磁性の起因はと問われると、なんらかの意味を含ませるとしても交換相互作用と答えるであろう。このとき、マクロな外部変数として圧力を手段とし、高圧下の物性すなわち物性量の体積依存*を研究している人は必ず上記の相互作用の前に原子間距離に依存するを付け加えるであろう。このことは、圧力 p を加えて新しい別の物質を作ろうとする場合などは一応別として、常圧下での振舞を基準として圧力効果を考えることを意味するが、逆に常圧下の振舞を $p \rightarrow 0$ の極限として考えられないかとの一提案でもある。磁性の圧力効果のうち最も基本なのは、磁気変態温度(たとえばキュリー点 T_c)と磁気モーメント(たとえば飽和磁化)についてのものである。前者については1931年の Adams, Green¹⁾の仕事は別として、解析まで含めれば、本格的には1954年の Patrick²⁾に始まるとしてもよい。ところが

が後者については、既に1898年に長岡、本多両先生の論文³⁾があり、わが国の高圧下の磁性研究の歴史の重みを感じる**。

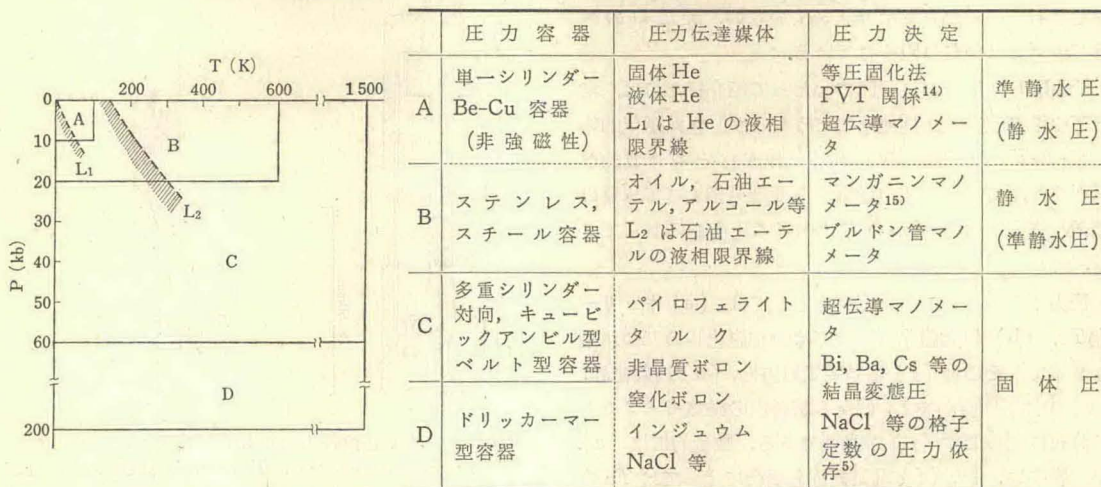
しかも両先生の論文からわれわれは常圧下の磁気測定的基础も学ぶことができ、一層意義深い。以下特別な

* 体積(容積) V , ミクロでいえば原子体積(容積)ないしは原子間距離を変えるのに、外部変数として温度 T を変えたり、対象物質として合金や化合物(組成 c または x) などを用いることもあるが、これらの場合には熱振動や電子構造の変化などが伴う。それに対して圧力は、 V のみを変えるので直接的であり、また T とか c をある決めた状態で加圧したときも、その状態ではやはり上記の意味で直接的であるため、有効な外部変数である。

** 磁性に関するものは、とくに述べてはないが、本多記念会から Materials under Pressure が出版されている。

Honda Memorial Series on Materials Science No. 2 (丸善, 1974)。

Table 1 Summary of high pressure technique for the study of magnetism.



場合を除き、常圧下の場合にはわざわざ断らないことにする。

さて、圧力効果の研究は、実験面では圧力下でも種々の磁氣的測定が可能であるような加圧技術と、定性的にもせよ結果の解釈ができる磁性理論（とくに常圧下）との発展とともに進んできた。その点で、理論面での深い考察はともかくとして、各種磁性体についてその時点までの詳細な実験結果と一応の解析とをまとめた Bloch, Pavlovic⁴⁾ (1969) の総合報告は労作であったが、その後今日までの約 10 年間の発展はさらに一段と目覚ましく、すべてを紹介することは出来ない。したがって、本稿では強磁性体についての最近の研究を筆者なりに幾つかの系統的な流れのなかで理解に努め、まとめてみたい。

2. 磁気測定と高圧技術

高圧技術の最近の進歩は目覚ましく、圧力の発生もしくは試料の加圧だけからみれば、要求する大きさの圧力が必要な温度範囲で加えられる装置はほぼ確実に揃えられる。しかし、緒言で述べたことから推察でき、また違う研究分野でも同様と思うが、ある一つの磁氣的特性の測定手段自体は、常圧下でも高圧下でも同じである。したがって、それらの特性に応じた測定を可能にするためには、装置にも自ら制限があるが、また特色もあるのは当然である。たとえば、試料と測定装置の一部（コイル 熱電対、リード線などの非計測装置）を挿入・保持または封入する圧力容器 (pressure vessel, pressure bomb), または圧力セル (pressure cell)* についてみる

* 文献では容器とかセルの区別をせず単にセルのみを使っている場合もあるが、筆者らは後述の理由でキュービック（正六面体）アンビル用⁵⁾のセルと呼んでいる。

と、通称クランプ式圧力容器（マイクロポンと呼んだ時期もある）は低温高圧用にはいうまでもないが、トルク法による結晶磁気異方性の測定には温度にかかわらず必要であるし、また容器の材質としては多少耐圧性を犠牲にしても非強磁性ステンレスや Be-Cu などが必要である。しかし試料が強磁性体であっても、測定する物性量または測定手段が直接磁氣的な場合と間接的に磁性が反映される場合とでは、実験条件を区別して選択してよいことを付け加えておく。

高圧実験で不可欠なのは、圧力決定ないしは圧力較正に使う物質（圧力マンノメータ）であるが、これも適材適所として選ばねばならない。たとえば、低温では超伝導物質 (Sn など)、マンガン線は室温をはさむ温度範囲、アンビル方式では X 線による NaCl の格子定数の測定の併用などである。

圧力媒体によって、静水圧、準静水圧、固体圧と分けられるが、たとえば、媒体は液体であった、といっても使用温度・圧力を明記しないと固化した状態で加圧している場合もある⁶⁾。

以上のようにして、経済的な面は別として、要求温度・圧力範囲、圧力容器の設計と材質、マンノメータの選択、圧力媒体の種類などの組み合わせを決めると一応圧力下の測定準備は完了する。とはいっても組み合わせには長所も短所もある。磁性の圧力効果にも有益な高圧技術一般に関する解説ないしは技術論文の幾つかを紹介すると、(1) 液体ヘリウム温度付近 (低温高圧) は、箕村⁷⁾, Paureau ら⁸⁾, (2) 室温をはさんで 100~600 K ぐらいは、三井⁹⁾, 辰本ら¹⁰⁾, Kawai, Sawaoka ら¹¹⁾, (3) 1400 K ぐらいいまで (高温高圧) は、Leger ら¹²⁾, Brouha, Rijnbeek ら¹³⁾ である。さらに磁性に限ってみて今日まで使用されてきた加圧条件の概要を Table 1 にまとめ

た. A, B, C, D のいずれの区分でいかなる磁性量の測定がなされているかまではまとめていない. ただ D の区分での研究はかなり限られている.

Table 1 で広い温度範囲にわたって紹介したのは, 常圧下の温度依存性が高压下でどうなるか, また磁気的特性量- p - T のような三次元相図の作成なども本質的な情報を与えてくれ, 圧力効果, 温度効果相まって本質の概観, さらに解明が行なわれることもあるからである.

圧力下の強磁性体の磁気測定としては, (a) キュリー点 T_c , (b) 自発磁化 (測定では飽和磁化) の二つが最も基本で, その他 (c) 結晶磁気異方性, (d) 内部磁界, (e) 中性子回折がある. 個々の試料内の磁気モーメントの分布に関しては (e) が必要である. 数量的には (a) が一番多い. また (f) 電気抵抗も場合によっては T_c の決定にも利用されるとともに, 磁性を反映する解析のための測定量として意義*がある¹⁶⁾. 測定法の詳細はそれぞれの文献, また (a)~(c) については実験書¹⁷⁾にゆずり, ここでは概略だけにとどめる.

(a) T_c の決定には飽和磁化の温度・磁界依存, 磁気変態に伴う現象の利用 (たとえば試料またはサーチコイルの自己・相互誘導^{18,19)}, 強制磁気抵抗横効果²⁰⁾, 前述の電気抵抗など), (b) 磁力計による測定例^{21,22)}もあるが, 多くは磁気誘導法による磁束の測定^{23,24)}である. これらはいわば直接測定法であるが, 強制磁歪の測定から熱力学の公式を用いて換算する方法²⁵⁾がある. 強制磁歪そのものの意味とは別に, 圧力装置を持たなくても圧力効果が求まる方法である. (c) 磁化容易方向と困難方向での磁化曲線より求めた例²⁶⁾もあったが, 最近ではトルク法²⁷⁾によっているのが多い. (d) は Mössbauer 効果の測定²⁸⁾による.

上記の測定に対しての圧力の大きさは, いくぶん研究者にもよるが, 大まかにみて (d) がとび抜けて大きく, 次いで場合により (a) である. (b), (c) また低温で (a) の三つはほぼ同程度というところで, 高压下の物性研究一般からみると初期圧力効果または圧力微分とも呼ばれるぐらいの圧力領域といえるが, 常圧下の物性を支配しているパラメータのどれが圧力に敏感か, または圧力効果を支配するか, という研究目的には (筆者らは磁性の場合の (a), (b), (c) 項は, とくにこれに当てはまると考えている), 十分有効な圧力範囲とみてよい. 参考のために筆者らの研究室について述べさせていただくと, (i) Bridgman のピストン-シリンダ式増圧器からパイプで液体圧を圧力容器に導く方法^{10,18,19)}, (ii) ク

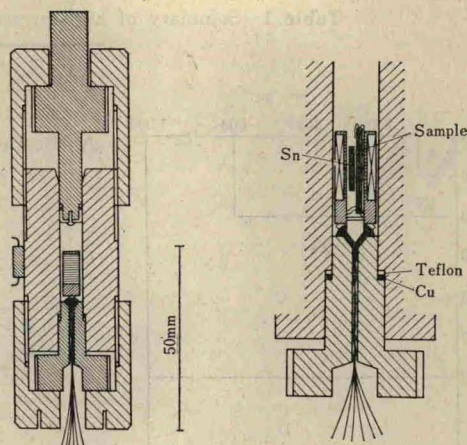


Fig. 1 Clamp pressure cell for the measurement of pressure effect on T_c or resistance at lower temperatures below the room temperature.

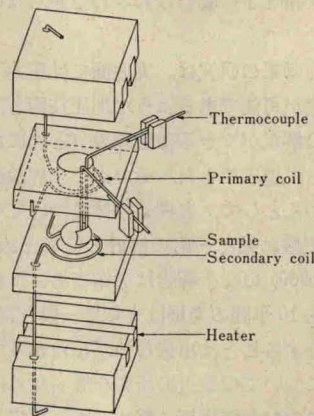


Fig. 2 Cubic pressure cell for the measurement of pressure effect on T_c at higher temperatures above the room temperature.

ランプ方式^{11,27)} (**Fig. 1** 参照) および (iii) 小さい試料室を中心部に持つ一辺 7~12 mm の立方体の圧力セルをキュービックアンビルで押す方式 (**Fig. 2** 参照) の 3 とおりで, 準静水圧, 静水圧および固体圧加圧を行ない, 現在 4.2~700 K, 圧力最高数十 kb** の条件下で測定している. **Fig. 1** は, 筆者らが用いている低温高压用クランプ式 (**Table 1** にはこの名前は掲載していない) 圧力容器で, 試料室の詳細な構成もあわせのせた. プラグが電気抵抗用のためリード線の数が多いが, 取り替えて T_c の圧力効果にも用いている. 圧力マンメータ Sn と試料 (sample) を取りまくコイルは圧力による Sn の超伝導転移温度測定のためのものである.

** 最近では圧力の単位としては IU 単位のパスカル (Pascal) を使うことになっているが文献参考のために kb を用いた.

* ここで意義というのは, 必ずしも測定が強磁性領域でなされねばならぬことを意味しない, ことをさす.

Fig. 2 は同じく筆者らの研究室でキュービックアンビル装置⁵⁾ (神戸製鋼 DIA-6) 中に組み込む圧力セルの構成図で, 相互誘導法による T_c の圧力効果用のものである。全体を一体にすると一辺 7 mm の立方体になる。p. 399 の脚注に述べておいたが, われわれは通常 Fig. 1 のを圧力容器, Fig. 2 のをセルと呼び分けている。なお, Fig. 2 の場合, 加圧は固体圧であるが, 現在加圧方式だけに限ると静水圧加圧が可能である⁶⁾。

3. キュリー点と磁気モーメントの圧力効果の実験結果

磁性体の圧力効果のデータは膨大であるが, それは測定の対象とする磁性量が多様というよりむしろ対象物質たる磁性体の種類が多いことによる。本稿では磁性体のなかでも一応強磁性を示すものに限定させていただいたが, それでも元素の組み合わせからすると多い。しかしながら, 全体を眺めるとそれぞれの測定量の測定結果は物質が違っても何らかの形で系統的にまとめられるのではないか, またはまとめられないか, ということを筆者らは日頃考えている。したがって, 本稿では強磁性を示す (i) 鉄族遷移元素を含む合金と (ii) 鉄族強磁性元素と希土類元素との金属間化合物とを主たる二つの柱とし, 生のデータの例示, できるだけ系統的にまとめた結果とその解釈を以下順次紹介していくことにする。

3.1 鉄族金属・合金

3.1.1 キュリー点の圧力効果

Fig. 3, 4 に Ni-Rh 合金の自己誘導¹⁸⁾, $\text{Ni}_{0.429}\text{Pt}_{0.571}$ の磁化の Arrott plots* を示す³⁰⁾。すぐわかるように, 前者のデータからはそのままキュリー点 T_c の圧力効果 $\Delta T_c/\Delta p$ が求まるが, 後者は引用したように 1 kb での T_c (測定点の外挿が原点を通る測定温度) を決めるためのデータで, $\Delta T_c/\Delta p$ は圧力を変えて同様なデータをまとめて求める。

Fig. 5 は Ni の $\Delta T_c/\Delta p$ を基準として Ni-Cu**, -V, -Rh^{18,31)}, -Cr, -Mn³²⁾, -Pd^{18,31,33)}, -Pt^{30,31)}, -Fe^{12,34)}, -Co¹²⁾, -Fe-Mn (3元)³⁴⁾, Fe-Pt, -Pd³⁵⁾ についての多くの研究で得られた $\Delta T_c/\Delta p$ の実験結果を T_c の関数としてまとめたものである。図から得られる結果のまとめに入る前に, 実験的立場から $\Delta T_c/\Delta p$ の値の持つ意味

* ここでの Arrott plots は圧力下で磁化曲線を求めているから直接法といえるが, 同じ Arrott plots と呼んでも常圧下の測定だけから描き, $\Delta T_c/\Delta p$ を求める方法²⁹⁾もある。これはいわば間接法である。

** 筆者らのグループで Ni を含めて Ni-Cu の $\Delta T_c/\Delta p$ を最初求めたのは Okamoto ら²⁰⁾であるが, 文献 18) では再測定している。値は最初から変わっていない。

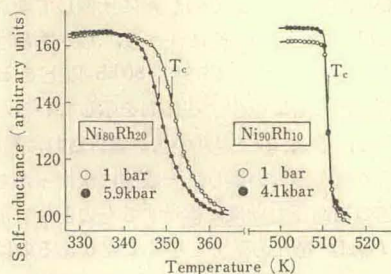


Fig. 3 Self-inductance as a function of temperature at normal pressure and a pressure for $\text{Ni}_{90}\text{Rh}_{10}$ and $\text{Ni}_{80}\text{Rh}_{20}$ ¹⁸⁾.

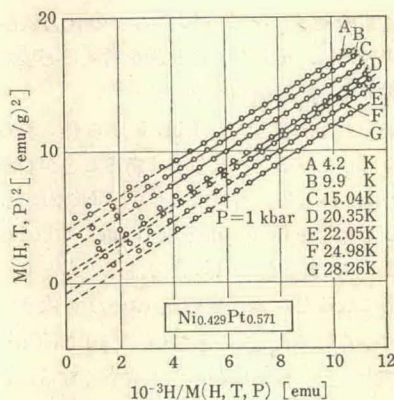


Fig. 4 Arrott plots for $\text{Ni}_{0.429}\text{Pt}_{0.571}$ ³⁰⁾.

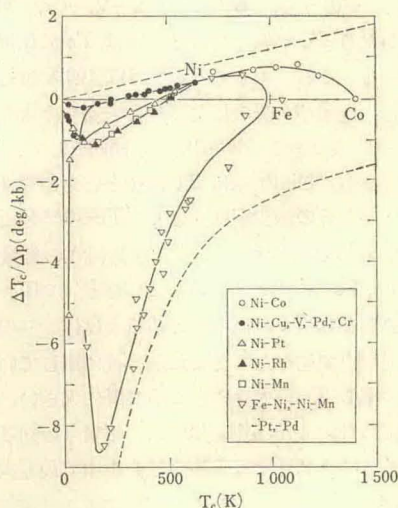


Fig. 5 $\Delta T_c/\Delta p$ as a function of T_c for iron group transition metals and alloys. See the text about dotted line in this figure.

について述べておきたい。基準となる Ni について例をとると, 静水圧以外にベルト方式の加圧装置によって 20~80 kb までの固体圧下で Leger ら¹²⁾が測定している

が、50 kb ぐらいまでは T_c は p に比例して増加している。なので $\Delta T_c / \Delta p$ は一義的に決まり、しかも静水圧下での値とよい一致を示している*。50 kb 以上で $\Delta T_c / \Delta p$ は p の増加とともに減少する傾向を示している。これらのことから、普通 $\Delta T_c / \Delta p$ の値が報告された場合には、特別な断り書きがない限り、一義的に決まったものであり、前述の初期圧力効果に相当するものとしてよい。時には $\Delta T_c / \Delta p$ を圧力微分と呼ぶことがあるのはこのような意味を含み、体積圧縮率 (volume compressibility, 単に compressibility) κ について定数表などに引用してある値が、 $p \rightarrow 0$ のときの値、または zero pressure compressibility と呼ばれているのと同じ意味である。しかし考察の対象が、 $\Delta T_c / \Delta p$ などの圧力依存性に向けられた場合には、それなりの起因を考える必要があることは当然であり、理論的考察もある³⁶⁾。

さて話をもとに戻して、Fig. 5 から得られる結果を箇条書きにしてみるとかなり多くあることがわかる。以後 $\Delta T_c / \Delta p$ なる語は省略する。(i) Ni では正。Co では 60 kb でもなお $0 \pm 0.5 \text{ deg/kb}$ (Leger ら)。Fe は同じく Leger らによると 20 kb まではほとんど 0、それ以上の圧力になると、結晶変態点 ($\alpha \rightarrow \gamma$) の大きい負の圧力効果にかくれて測定できない。(ii) Ni-Co, 一部の Ni-Fe では圧力効果はいったん大きくなる。(iii) Ni-Cu, -V, -Cr, -Mn, -Pd, -Pt, -Rh 合金系では T_c が減少すると符号は正から負に変わる (T_c 減少は Ni 量の減少に対応)。そのうち、●印の -Cu, -V, -Cr, -Mn, -Pd 系ではかなり T_c が低くなるまでほぼ T_c に比例して減少している。これらのうち T_c がほぼ 100 K 付近から枝分かれし、絶対値が最大になったあと減少する傾向にあるのが -Pd 系である。Ni-Rh 系も傾向としては -Pd 系と同じである。Ni-Pt 系は T_c 減少とともに単調減少であり、しかもその減少率は大きく、 $T_c \rightarrow 0^{**}$ 付近では一段と急に減少率が大きくなる。(iv) (ii) の領域を除いた Ni-Fe, Fe-Ni-Mn, Fe-Pd, -Pt など (▽印) では、 $\Delta T_c / \Delta p$ の値は T_c の値でまとめるとほぼ一つの曲線上にあり、(iii) で述べたのとまた別の枝に属しているようで、減少率も T_c の大きいところで既に大きい。この系の絶対値の最大は 8.5 deg/kb で、筆者らの知る限りでは最大値という意味では鉄族金属合金中で最も大きいよ

* 筆者らのグループでの固体圧と静水圧下での $\Delta T_c / \Delta p$ の値もほぼ一致している。(山本よりの私信、文献 32) 参照。現在投稿準備中)

** 合金系で $T_c \rightarrow 0$ となる組成、言い換えると強磁性が消失する臨界組成 c_f (critical concentration) 近くでの $\Delta T_c / \Delta p$ も後述するように現在重要な研究課題であり、Fig. 5 でもわかるように最近多くの測定が行なわれている。

うである。

最後に、Fig. 5 に引用した合金系の結晶構造は Fe, Co 単体を除いて、f.c.c. であり、b.c.c. 系についての $\Delta T_c / \Delta p$ のデータの充足が今後ぜひ必要と思う。

3.1.2 0K での自発磁化の圧力効果

当然のことながら、自発磁化は強磁性領域のみに関するものであるが、とくに 0K での値が重要である。通常、単位質量当たりの磁化で求め、任意の温度、0K でのそれぞれを σ_s, σ_0 と書く。基礎データの一例として、Fig. 4 で引用したのと同じ著者ら³⁰⁾ の $\text{Ni}_{0.502}\text{Pt}_{0.498}$ についての Arrott plots を Fig. 6 に示す。Fig. 4 と Fig. 6 を比べると前者では p を一定にして T を変え、後者では T を一定 (ここでは 4.2K) にして p を変えたときのデータである。なお 4.2K の結果を 0K のそれとしている。Fig. 5 で引用した試料のなかで、 σ_0 の圧力係数 $\sigma_0^{-1} (\Delta \sigma_0 / \Delta p)$ が求められているものについての結果を Fig. 5 と同じく T_c の関数として Fig. 7 にまとめた。

T_c の関数と考えてまとめたのは後述の理由による。ただ圧力係数の値は広範囲にわたっているので、縦軸は対数目盛りとした。引用した文献は、Ni-Cu (Fujiwara ら³⁷⁾), Ni-Pd (Fujiwara ら³⁸⁾, Beille³³⁾), Ni-Pt (Alberts

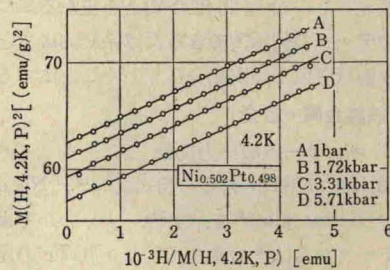


Fig. 6 Arrott plots for $\text{Ni}_{0.502}\text{Pt}_{0.498}$ ³⁰⁾.

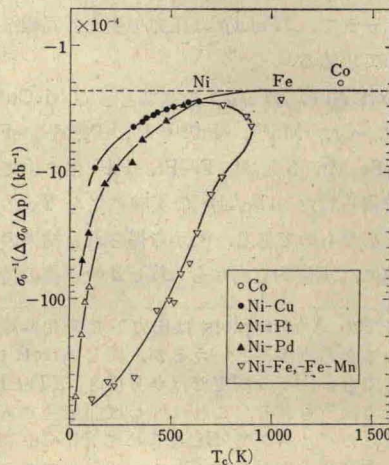


Fig. 7 $\sigma_0^{-1} (\Delta \sigma_0 / \Delta p)$ as a function of T_c for iron group transition metals and alloys.

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。

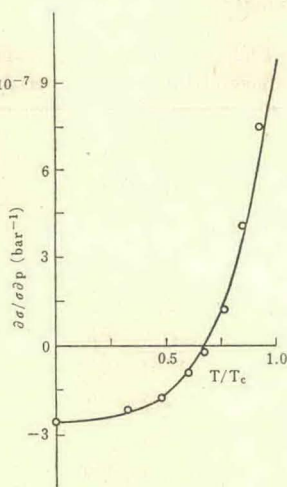


Fig. 8 $\sigma_0^{-1}(\Delta\sigma_0/\Delta p)$ as a function of T/T_c for Ni²⁵⁾.

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性がある。

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 $T_c, \Delta T_c/\Delta p$

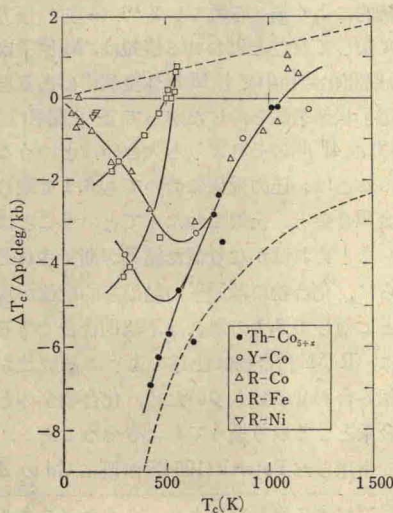


Fig. 9 $\Delta T_c/\Delta p$ as a function of T_c for RM intermetallic compounds. See the text about the dotted line in this figure.

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

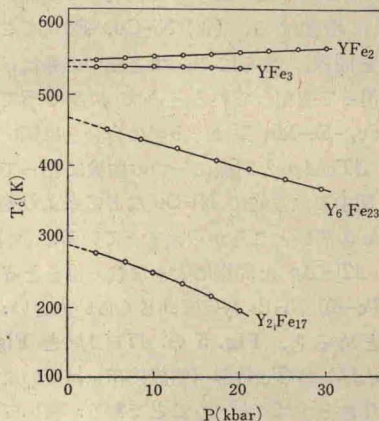


Fig. 10 Pressure dependence of T_c for YFe compounds⁵¹⁾.

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

あることに注目したい。

4. 考 察

4.1 現象論的考察

鉄族強磁性体のキュリー点 T_c は、分子場近似では、 A を分子場係数とすると

$$T_c = A\sigma_0 \quad (1)$$

で与えられる。圧力下でも(1)式の形は変わらないとすると、形式的には体積について対数微分して

$$\left(\frac{\partial \ln A}{\partial \ln V}\right) = -\left(\frac{\partial \ln \sigma_0}{\partial \ln V}\right) + \left(\frac{\partial \ln T_c}{\partial \ln V}\right) \quad (2)$$

の関係式が得られる。この式は磁性量の内容を問わず、ただ記号的に表わしているため、式そのものを用いて議論することには問題があるが、第1近似的な表現法としては十分役に立つ。また(2)式で V 依存を p 依存に書き換えるには、 κ を体積圧縮率とすると、たとえば左辺の項は

$$-\kappa \frac{\partial \ln A}{\partial \ln V} = \frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial p} \quad (3)$$

となる。変換式(3)は、種々の測定量に対してよく使われ、圧力効果の解析の際、非常に便利である。

希土類では(2)式のような形式で考察している例が比較的多い^{4,19,54}。たとえば $N(E_F)$ をフェルミ準位での状態密度、 Γ を伝導電子(s)と磁性電子(f)の磁気モーメント間の間接相互作用係数、とすると

$$2\left(\frac{\partial \ln |\Gamma|}{\partial \ln V}\right) = -\left(\frac{\partial \ln N(E_F)}{\partial \ln V}\right) + \left(\frac{\partial \ln T_c}{\partial \ln V}\right) \quad (4)$$

の式が得られる。また化合物では、最近接、第2近接原子間などの交換相互作用を、それぞれ(2)式などのように形式的に微分して議論する場合もある。

以上のような定性的な解析法については Bloch の系統的なまとめ^{4,23}を参照されたい。

4.2 バンド理論に基づく考察

鉄族基遷移金属・合金の電子構造さらには磁性は元来バンド理論で解釈される場合が多く、とくに最近では合金の解明に対する努力が積み上げられつつある。したがって圧力効果の計算も、常圧下で T_c や σ_0 がどんな内容の式で記述されるのかによるのであるから、当然バンド理論的に進められていくことになる。そういった意味では、3.1で取り扱った物質はもちろんのことであるが、3.2での R-M 金属間化合物も併せて既存の理論の適用性を検討してみるのも価値があると思われる。

* θ を格子振動に対する Debye 温度とすると $-(\partial \ln \theta / \partial \ln V)$ はよく知られた Grüneisen 定数である。これと対応させて T_c に関する $-(\partial \ln T_c / \partial \ln V)$ なる量を Magnetic Grüneisen 定数と呼んでいる。

現在論じられている解析は、基本的には次の四つの仮定に立脚している。なお、出発が鉄族であるから磁性を担う電子は 3d (単に d 電子) である。(i) バンドの幅 (w)^{**}の体積依存は、幾つかの格子定数を考えて Cu のバンド構造を計算して検証されているが^{55,56}、Heine⁵⁷ の関係式 $d \ln w / d \ln V = -5/3$ で表わされる。(ii) 状態密度は、(i)に従ってバンド幅が変化しても全体の状態数を変えない条件下で、圧力に依存する。(iii) 磁性面でも重要な因子となるのは、原子内電子間の位置に関する相関相互作用であり、しかもそれは、Kanamori type⁵⁸

$$U_{\text{eff}} = \frac{U}{1 + \frac{\gamma}{w}U} \quad (8)$$

である。ここで U は相関を取り入れないクーロン相互作用であり、 γ は p に依存しない量である。(8)式は、強磁性の主たる起因が原子磁気モーメント間のよく知られた原子間交換相互作用ではなくて、むしろ原子内電子の位置による相関相互作用であることを意味する。(iv) d バンドは s 電子の作るバンド (s バンド) と重なっているから、圧力により s-d バンド間で電子のやりとりがある。もう少し具体的にいうと、s, d 電子の特性をもつ電子数の比率が圧力により変わる^{56,59}ことで、s-d 遷移と呼んでいる。

4.2.1 T_c の圧力効果

ここで取り扱う T_c は、前に述べたように磁化率 χ が発散する温度で定義するが、その χ は、いわゆる exchange enhanced susceptibility で、

$$\chi = \frac{2N\mu_B N(T_c)}{1 - U_{\text{eff}}(T_c)N(T_c)} \quad (5)$$

で与えられる。(5)式の分母が 0 になれば χ は発散するわけで、結局 T_c は Stoner 条件⁶⁰といわれる $U_{\text{eff}}(T_c)N(T_c) = 1$ から求める。 $\Delta T_c / \Delta p$ を求める手順はかなり長いので省略し結果の式の形だけを書く

$$\frac{d T_c}{d p} = \frac{5}{3} \kappa T_c - \frac{B}{T_c} \quad (6)$$

となる。この式は、キュリー点の圧力効果は T_c に比例する項と反比例する項との和で表わされる、ということである。Fig. 5, 9 で横軸に T_c を採用したのはこのことに基づいている。もう一つ(6)式が示している重要なことは、体積圧縮率 κ が用いられていることである。(3)式

** 一般にバンド幅といえば考えているバンドの底からトップまでのエネルギー幅のことであるが、実際の問題に最も有効に利くのは、 E_F 近くの狭い幅である。

*** 一般に測定結果を $\Delta T_c / \Delta p$ と書き、計算結果は $d T_c / d p$ あるいは $\partial T_c / \partial p$ と書く。

と併せると、圧力効果に対しての κ の必要性がわかる。したがって本来は κ の測定も対象となる試料一つひとつに必要である。われわれの研究室でも測定の経験⁵¹⁾があり、また最近では高圧下の X線回折⁶⁾ による手段も可能である。

さて、最近(6)式を用いて実験結果を評価せんとする試みが非常に多くなってきた。筆者らの進め方もそうである。最初(6)式の形で定式化したのは Lang, Ehrenreich⁵⁹⁾ であり、s-d 遷移まで考慮した B を求め、そのときまでに得られていた Ni および Ni-Cu²⁰⁾ の実験結果を評価した。しかし、彼らの論文では B に対する式自体が複雑であり、かつ本質的には、試料ごとのバンド構造なりが求められていないと定量計算はできない。s-d 遷移まで考慮に入れず、かつやや現象論的な解析にはなるが最終的には形としては(6)式となる研究が Lang, Ehrenreich に引き続いて Shiga⁶²⁾, Edwards, Bartel⁶³⁾ によってなされた。これらの人たちの計算では、 B はかなり単純化され、むしろ理解されやすい手順で導出されている。その後、Wohlfarth^{64, 65)} が文献 59, 62, 63) などを総合的にまとめ現在に至っている。

以下 Fig. 5, 9 にまとめた $\Delta T_c / \Delta p$ の結果を(6)式により評価してみる。まず、(6)式で右辺の第2項がない場合の(7)式、第1項がない場合の(8)式を考える。すなわち

$$\frac{dT_c}{dp} = \frac{5}{3} \kappa T_c \quad (7)$$

$$\frac{dT_c}{dp} = -\frac{B}{T_c} \quad (8)$$

導出の過程から、(7)式は電子相関の強い極限、(8)式は電子相関の弱い極限の場合にそれぞれ対応している。

Fig. 5, 9 で原点を通る点線は、(7)式の κ の値としてそれぞれ Ni の室温での値 $6.4 \times 10^{-4} \text{ kb}^{-1 \text{ 61)}$ 、R-M 化合物中ではほぼ平均的な値をもつ YCo₅ の室温での値 $7.5 \times 10^{-4} \text{ kb}^{-1 \text{ 49)}$ を用いてひいたものである。またそれぞれの図中のいま一つの点線は、(8)式の B の値を 2000 deg^2/kb 、3500 deg^2/kb としたときのものである。さて上述のようにして点線をひくと、 κ の組成、温度依存をそれぞれの物質について測定・算出していないことを考慮しても、以下のような一応明確な結論が得られそうである。

まず Fig. 5 の鉄族については、引用したデータは二つの点線内にあり、したがって二つの点線はそれぞれ $\Delta T_c / \Delta p$ の正と負側の境界線になっているようである。●印の Ni-Cu, -V, -Pd などの系列で直線的に変化している領域では、その直線の勾配は Ni の κ の値を用いてはいるが $5/3\kappa$ である。▽印の Fe-Ni, -Pd 系などの曲線ではほぼ B が $(2000 \pm 100) \text{ deg}^2/\text{kb}$ であり Wohlfarth⁶⁵⁾

の評価では、かなり弱い電子相関の物質に属する。

他方、Fig. 9 の R-M 系では、系全体として $\Delta T_c / \Delta p$ の分布が Fig. 5 の鉄族ほどの明確な系統性を示していないが、やはり二つの点線の間にはデータが存在している。とくに負側の点線は下限の目安としてもよさそうである。

筆者らは、昨今 Fig. 5 と Fig. 9 のようなまとめ方で実験結果を整理し、種々の物質間の共通性を実験家の立場で導き出せないかということに議論の焦点を合わせている。これについては前に述べたように、R-M 系を近似的に合金系として考えてみる、との判断を含んでいる。この判断は電子相関からみて $\Delta T_c / \Delta p$ のデータが Fig. 5, 9 とほぼ同じ範囲に存在していることから逆に得たことでもある。したがって R-M 系の $\Delta T_c / \Delta p$ ひいては T_c そのものに寄与しているものは主に M の d 電子であろう、という R-M 系の研究者たちの議論に注目している。問題はむしろ、その結晶構造の多様性にもかかわらず、R-M 系の $\Delta T_c / \Delta p$ のデータが、かなりの点で定性的に鉄族基のそれらと類似しているらしいことにあるようである。このことに関しては Voiron⁶⁶⁾ の RCo₂ の $\Delta T_c / \Delta p$ (Fig. 9 に関しての説明参照) についての議論、すなわち Co 原子を介して R 原子の磁気モーメントが揃う効果も参考になる。

圧力効果は文字どおり p を加えて原子間距離を縮めることである。したがってたとえば、原子間距離が広がっ

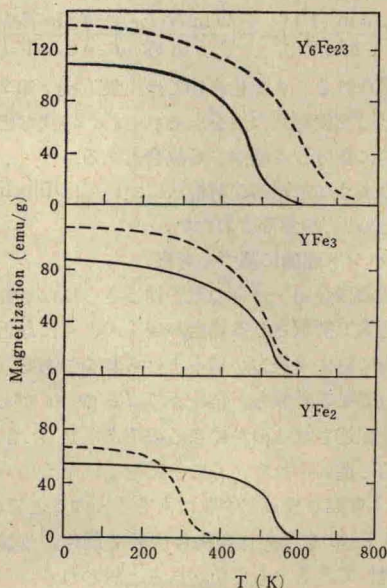


Fig. 11 Effect of hydrogen absorption on the magnetic properties of several YFe compounds. The full and dotted lines represent the situation before and after hydrogen absorption, respectively⁵¹⁾.

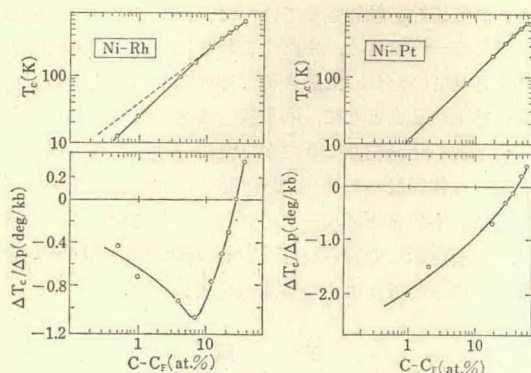


Fig. 12 T_c , $\Delta T_c/\Delta p$ as a function of $(c-c_f)$ for Ni-Rh and Ni-Pt³¹⁾.

たとき T_c がどう変わるか、についての情報は別の意味で圧力効果の研究の一つとみてもよく、最近の代表的な結果をあげておく。Fig. 10 で引用してある化合物 Y_6Fe_{23} , YFe_3 , YFe_2 などは、R-M 化合物と同様に水素をよく吸収する。その結果、結晶構造は変えないが、unit cell は膨張し、たとえば YFe_2 は YFe_2H_4 になると 20% も体積が増加する。その結果 T_c はどのようになるのかの例を Buschow⁶⁷⁾ から引用し Fig. 11 にあげた。点線が水素吸収後である。

Fig. 10 と比較するとすぐわかるように、 $\Delta T_c/\Delta p$ が負の物質は、水素化合物にすると T_c が増加し、その逆も成り立っている。

最近主として鉄族系の強磁性合金で、強磁性出現、逆にいえば消失、の起因の研究が活発で、そのため臨界組成 c_f 付近の磁性の測定の積み上げが望まれている。筆者らは最近、低温高圧研究のなかでこの問題をとり上げ、Ni-Cu, -Pd, -Pt, -Rh の $\Delta T_c/\Delta p$ と T_c の組成依存の対応性を調べた³¹⁾。Fig. 12 は組成を $(c-c_f)$ で表わして、Ni-Rh, -Pt の $\Delta T_c/\Delta p$ と T_c とを示したものである。

なお $\Delta T_c/\Delta p$ は Fig. 5 の低温部のわれわれのデータを拡大したものである。非常に興味があるのは、 $\Delta T_c/\Delta p$ の $(c-c_f)$ 依存が急に変わる組成でまた T_c のそれも変わることである。このことは Wohlfarth⁶⁸⁾ に従って $T_c \sim (c-c_f)^n$ とすると、 n が急に変わることを意味する。Ni-Cu, -Pd も Fig. 12 にのせなかったが同様の対応性があった。 T_c の $(c-c_f)^n$ 依存は、物質の c_f 近くでの磁気的な均一性、不均一性の尺度とされており⁶⁸⁾、図の事実は T_c の圧力効果にも明確にそれらが反映するのではないかと、という問題提起と考えている。これまでの判断からいうと、Ni-Pt の変化のない依存性はかなりな均一性の反映としてもよさそうである。なお、これら均一性、不均一性に関連して c_f 近くの Pd-Ni (強磁性

になる寸前の組成) についての電気抵抗の圧力効果¹⁶⁾ は興味がある。

4.2.2 σ_0 の圧力効果

σ_0 の圧力効果は、データ・解析とも数量的には T_c の圧力効果ほどではないが、既存の論文の値に変わりはなく、ここでは代表的な理論的考察を二つ紹介する。

一つは Terao, Katsuki⁶⁹⁾、いま一つは Mathon⁴²⁾ によるもので、s-d 遷移は前者には取り入れられていない。Terao, Katsuki の求めた最終的な式を、 dT_c/dp の場合と記号を統一するよう書き換えると、 μ_B を Bohr 磁子数として、

$$\frac{1}{\sigma_0} \frac{d\sigma_0}{dp} = \frac{5}{3} \kappa \gamma \frac{U_{eff} \{U_{eff} + w/\gamma\}}{\mu_B^2 w} \chi_{hf} \quad (9)$$

となる。ここで w はバンド幅、 χ_{hf} は 0K での 1 原子当たりの高磁界磁化率である。(9) 式の $\sigma_0^{-1} (d\sigma_0/dp)$ が χ_{hf} に比例することは Wohlfarth⁷⁰⁾ も指摘しており、実験的にも Nakamura ら³⁵⁾ が Ni-Fe-Mn 合金系で認めている。また χ_{hf} は $1/T_c^2$ に比例するという考察⁷¹⁾ があり、 $\Delta T_c/\Delta p$ の場合と対応させるため Fig. 7 に示したごとく $\sigma_0^{-1} (d\sigma_0/dp)$ の横軸を T_c にとった。鉄族基合金では $\sigma_0^{-1} (d\sigma_0/dp)$ の符号は実験結果では負である (Fig. 7 参照) が、Terao, Katsuki は (9) 式で $U_{eff} < w/\gamma$ であれば説明がつくとしているが、推定値⁶⁰⁾ もこの大小関係を満たしているようである。

s-d 遷移を取り入れて計算した Mathon⁴²⁾ は、Ni の σ_0 の圧力効果の温度依存を T_c 付近まで求めた。彼の計算で比較として採用した実験値は前にも述べたごとく Tange, Tokunaga²⁵⁾ の強制磁歪の測定から間接的に求めたものである。

以上のようにして、鉄族基合金については、 T_c の圧力効果の場合ほどではないにしても、符号なり、温度依存なりは一応理解されそうである。

しかし、Table 2 に示したように、R-M 系では σ_0 の圧力効果の符号が正の場合もある。このため、上記の筆者たちの行なった範囲内の理論では必ずしも説明されない面がある。これは R-M 系に対しては、M だけの効果ではいけないことを示していることは当然としても、R の効果をいかなる形で考慮に入れるかについては、われわれは実験結果の積み重ねの方がさきに必要ではないかと考えている。

5. 幾つかの興味ある圧力効果と物質

5.1 結晶磁気異方性 (単結晶試料)

これまで述べてきた圧力効果で用いた試料は多結晶である。しかし結晶というからには単結晶試料を用いての測定が基本であろうし、事実常圧下ではその傾向があ

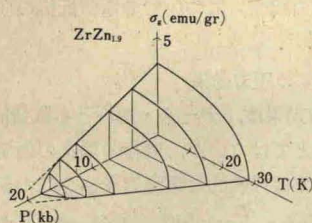


Fig. 13 Magnetization per gram of $ZrZn_{1.9}$ as a function of temperature and pressure, which is made from the data of Ref. 80.

り、強磁性体であればなおさら結晶磁気異方性として意義深い。高圧下でも以前からかなりの実験はあるが、常圧下での結晶磁気異方性の理論すら、とくに鉄族では、これからというところである。トルク法でクランプ方式の圧力容器を用いての最近の研究は Franse⁷²⁾, Kawai, Sawaoka¹¹⁾, Kadomatsu ら²⁷⁾ と続き、Ohishi⁷³⁾ の試みも貴重な情報を提供してくれている。Ni 基合金では最近常圧下の系統的な研究が続いているので、これからを期待したい。

5.2 内部磁界

Drickamer の解説²⁸⁾ でわかるように、精力的な研究がある。内部磁界の圧力効果と $\Delta T_c / \Delta p$ との相関についての Cohen, Drickamer⁷⁴⁾ の研究も興味あるものである。内部磁界の圧力効果だけでも解説が書ける大きな題目である。

5.3 非晶質の磁性

最近実用面も含めて非晶質の磁性の研究は急速な進みを見せている。これは、磁性が結晶の周期性、短距離規則度の程度、対称性などにどう関連するかというある意味での基本的な問題である。Mizoguchi⁷⁵⁾ の $(Fe_{1-x}M_x)_{80}B_{10}P_{10}$ の T_c, σ_s の圧力効果、Wohlfarth の解説的まとめ⁷⁶⁾, Biesterbos ら⁷⁷⁾ の、たとえば $Y_{13}Fe_{87}$ の $\Delta T_c / \Delta p$ (23 kb で T_c は 70% も降下する) などをあげておく。

5.4 弱い強磁性

$ZrZn_2$ の磁性⁷⁸⁾ において占める価値は、強磁性研究者たちに根をおろしている。高圧磁性からみて将来最も行ないたいと思う仕事は、すべての磁性体またはせめて強磁性体だけでもよいから、磁気的量子 $p-T$ の三次元相図を作ることではないかと思う。 $ZrZn_2$ ⁷⁹⁾、同じ磁性の分類になる UPt ⁸⁰⁾ における圧力誘起の強磁性-常磁性転移の研究はその意味で貴重である。

本稿を終るにあたり、Huber ら⁸¹⁾ の測定値から筆者らが作った $ZrZn_{1.9}$ の σ_g-p-T 相図を Fig. 13 に示した。

謝辞

稿を終るにあたり今は亡き故辰本英二先生の下で筆

者が高圧磁性を勉強させていただいたことに対し感謝の気持ちで一杯である。また、これまで多くの共同研究に加えていただいた総合科学部の岡本哲彦教授のご指導に感謝するとともに、同教授との希土類合金の圧力効果の研究を十分紹介できなかったのを残念に思う次第である。一体となって仕事に取り組み、また組んでくれている研究室の高圧グループの諸君、さらにわれわれの研究に理解を示しておられる Wohlfarth 教授、Bloch 教授、それらの方々に心から謝意を表したい。

文 献

- 1) L. H. Adams and J. W. Green: *Philos. Mag.* **12** (1931) 367.
- 2) L. Patrick: *Phys. Rev.* **93** (1954) 384.
- 3) H. Nagaoka and K. Honda: *Philos. Mag.* **S5** **46** (1898) 261.
- 4) D. Bloch and A. S. Pavlovic: *Advances in High Pressure Research* (Academic Press, New York, 1969) Vol. 3, Chap. 3.
- 5) M. Nomura, Y. Yamamoto and H. Fujiwara: *Jpn. J. Appl. Phys.* **15** (1976) 1375.
- 6) Y. Yamamoto, M. Nomura and H. Fujiwara: *Jpn. J. Appl. Phys.* **16** (1977) 397.
- 7) 箕村 茂: *固体物理* **3** (1968) 633.
- 8) J. Paureau: *J. Phys. E* **10** (1977) 1093.
- 9) 三井惟靖: *固体物理* **9** (1974) 150.
- 10) 辰本英二, 藤原 浩, 岡本哲彦: *日本物理学会誌* **22** (1967) 593.
- 11) N. Kawai and A. Sawaoka: *Rev. Sci. Instrum.* **38** (1967) 1770.
- 12) J. M. Leger, C. L. Susse and B. Vodar: *Phys. Rev. B* **6** (1972) 4250.
- 13) M. Brouha and A. G. Rijnbeek: *High temperatures-High Pressures* **6** (1974) 519.
- 14) I. L. Spain and S. S. Segall: *Cryogenics* **11** (1971) 26.
- 15) M. Nomura, Y. Yamamoto, Y. Ochiai and H. Fujiwara: *Jpn. J. Appl. Phys.* **18** (1979) 363.
- 16) R. A. Beyerlein and D. Lazarus: *Phys. Rev. B* **7** (1973) 511.
- 17) 近角聰信編: *実験物理講座* 17 巻, 磁気 (共立出版, 1968).
- 18) H. Fujiwara, H. Kadomatsu, K. Ohishi and Y. Yamamoto: *J. Phys. Soc. Jpn.* **40** (1976) 1010.
- 19) H. Fujii: *J. Sci. Hiroshima Univ. A-II* **33** (1969) 43.
- 20) T. Okamoto, H. Fujii, M. Tsurui, H. Fujiwara and E. Tatsumoto: *J. Phys. Soc. Jpn.* **22** (1967) 337.
- 21) D. Wohlleben and M. B. Maple: *Rev. Sci. Instrum.* **42** (1971) 1573.
- 22) R. P. Guertin and S. Foner: *Rev. Sci. Instrum.* **45** (1974) 863.
- 23) D. Bloch: *Ann. Phys. (France)* **1** (1966) 93.
- 24) J. Beille, H. L. Alberts, H. Bartholin, D. Bloch

- and C. Vettier : CR Acad. Sci. **275** (1972) 719.
- 25) H. Tange and T. Tokunaga : J. Phys. Soc. Jpn. **27** (1969) 554.
- 26) J. S. Kouvel and C. C. Hartelius : J. Phys. & Chem. Solids **25** (1964) 1357.
- 27) H. Kadomatsu, E. Tatsumoto, H. Fujii and T. Okamoto : J. Phys. Soc. Jpn. **31** (1971) 1403.
- 28) H. G. Drickamer, S. C. Fung and G. K. Lemis : *Advances in High Pressure Research* (Academic Press, New York, 1969) Vol. 3, Chap. 1.
- 29) T. Nakajima and H. Takaki : J. Phys. Soc. Jpn. **19** (1964) 951.
- 30) H. L. Alberts, J. Beille, D. Bloch and E. P. Wohlfarth : Phys. Rev. **B9** (1974) 2233.
- 31) H. Kadomatsu and H. Fujiwara : Solid State Commun. **29** (1979) 255.
- 32) 山本義昭, 野村基之, 岡田耕治, 藤原 浩 : 日本物理学会 29 回年会予稿集 (1974 年 10 月) 物生 II, p. 116.
- 33) J. Beille : Phys. Lett. **49A** (1974) 63.
- 34) R. C. Wayne and L. C. Bartel : Phys. Lett. **28A** (1968) 196.
- 35) Y. Nakamura, M. Hayase, M. Shiga, Y. Miyamoto and N. Kawai : J. Phys. Soc. Jpn. **30** (1971) 720.
- 36) L. C. Bartel : Phys. Rev. **B7** (1973) 3153.
- 37) H. Fujiwara, T. Iwasaki, T. Tokunaga and E. Tatsumoto : J. Phys. Soc. Jpn. **21** (1966) 2729.
- 38) H. Fujiwara, N. Tsukiji, N. Yamate and E. Tatsumoto : J. Phys. Soc. Jpn. **23** (1967) 1176.
- 39) E. I. Kondorskii and V. L. Sedov : Sov. Phys. JETP **11** (1960) 561.
- 40) J. S. Kouvel and R. H. Wilson : J. Appl. Phys. **32** (1961) 435.
- 41) H. Fujiwara, T. Okamoto and E. Tatsumoto : *Physics of Solids at High Pressures* (Academic Press, New York, 1965) p. 261.
- 42) J. Mathon : J. Phys. **F2** (1972) 159.
- 43) Y. Nakamura : IEEE Trans. Magn. **MAG-12** (1976) 278.
- 44) K. H. J. Buschow : Rep. Prog. Phys. **40** (1977) 1179.
- 45) A. Nakaue : J. Less-Common Metals **60** (1978) 47.
- 46) D. Bloch, F. Chaissé, F. Givord, J. Voiron and E. Burzo : J. de Physique **32** (1971) CI-659.
- 47) D. Bloch and F. Chaissé : CR Acad. Sci. **274** (1972) 221.
- 48) M. Brouha and K. H. J. Buschow : J. Appl. Phys. **44** (1973) 1813.
- 49) M. Brouha and K. H. J. Buschow : J. Phys. **F3** (1973) 2218.
- 50) S. Jaakkola, S. Parviainen and H. Stenholm : Z. Phys. **B20** (1975) 109.
- 51) K. H. J. Buschow, M. Brouha, J. W. M. Biesterbos and A. G. Dirks : Physica **B91** (1977) 261.
- 52) K. H. J. Buschow, M. Brouha and J. B. A. A. Elemans : Phys. Status Solidi **a30** (1975) 177.
- 53) M. Brouha and K. H. J. Buschow : J. Phys. **F5** (1975) 543.
- 54) H. Fujiwara, H. Fujii, Y. Hidaka, T. Ito, Y. Hashimoto and T. Okamoto : J. Phys. Soc. Jpn. **42** (1977) 1194.
- 55) H. L. Davis, J. S. Faulkner and H. W. Joy : Phys. Rev. **167** (1968) 601.
- 56) N. D. Lang : Ph. D. Thesis, Harvard Univ., 1967.
- 57) V. Heine : Phys. Rev. **153** (1967) 673.
- 58) J. Kanamori : Prog. Theor. Phys. **30** (1963) 275.
- 59) N. D. Lang and H. Ehrenreich : Phys. Rev. **168** (1968) 605.
- 60) J. Friedel : *Physics of Metals* (Cambridge University Press, London, 1969) Chap. 8.
- 61) E. Tatsumoto, T. Okamoto, H. Fujii and J. Ishida : Jpn. J. Appl. Phys. **7** (1968) 939.
- 62) M. Shiga : Solid State Commun. **7** (1969) 559.
- 63) L. R. Edwards and L. C. Bartel : Phys. Rev. **B5** (1972) 1064.
- 64) E. P. Wohlfarth : Physica **91B** (1977) 305.
- 65) E. P. Wohlfarth : IEEE Trans. Magn. **MAG-11** (1975) 1638.
- 66) J. Voiron, J. Beille, D. Bloch and C. Vettier : Solid State Commun. **13** (1973) 201.
- 67) K. H. J. Buschow : Solid State Commun. **19** (1976) 421.
- 68) E. P. Wohlfarth : J. de Physique **32** (1971) CI-636.
- 69) K. Terao and A. Katsuki : J. Phys. Soc. Jpn. **27** (1969) 321.
- 70) E. P. Wohlfarth : J. Phys. **C2** (1969) 68.
- 71) E. P. Wohlfarth : *MAGNETISM Selected Topics* (Gordon and Breach Science Pub., New York, 1976) Chap. 2.
- 72) J. J. M. Franse : J. de Physique **32** (1971) CI-186.
- 73) K. Ohishi : J. Phys. Soc. Jpn. **41** (1976) 66.
- 74) J. A. Cohen and H. G. Drickamer : Phys. Rev. **B7** (1973) 96.
- 75) T. Mizoguchi : AIP Conference Proceedings No. 34 (1976) 286.
- 76) E. P. Wohlfarth : IEEE Trans. Magn. **MAG-14** (1978) 983.
- 77) J. W. M. Biesterbos, M. Brouha and A. G. Dirks : AIP Conference Proceedings No. 29 (1976) 184.
- 78) S. Ogawa : Recherche of the Electrotechnical Laboratory No. 735, December, 1972.
- 79) T. F. Smith, J. A. Mydosh and E. P. Wohlfarth : Phys. Rev. Lett. **27** (1971) 1732.
- 80) J. G. Huber, M. B. Maple and D. Wohleben : J. Magnetism and Magnetic Materials **1** (1975) 58.
- 81) J. G. Huber, M. B. Maple, D. Wohleben and G. S. Knapp : Solid State Commun. **16** (1975) 211.