

報告番号



甲第 1102号

主論文の要旨

題名 *Electronic Density of States and
Magnetic Properties of Transition Metal Alloys*
(遷移金属合金の電子状態密度と磁性)

氏名 井上 順一郎

主 論 文 の 要 旨

報告番号 ※甲第1102号 氏名 井上 順一郎

遷移金属およびそれらから成る合金の磁性を理論的に記述するモデルとして、局在電子モデルと遍歴電子モデルがある。現在いくつかの実験事実が遍歴電子モデルを強く支持している。このモデルでは、遷移金属の狭いエネルギー幅のdバンド内の電子が磁性に関与しており、それらはフェルミ準位近傍のバンドの形によって決まっている。このモデルはバンドモデル(ストナーモデル)とも言われている。このモデルを用いて、多数の人が遷移金属の磁気的、熱的性質を理論的に研究し、さらに合金に対しても、Rigid Band近似を用いて、同様な研究を行ってきた。

Rigid Band近似では状態密度の形が濃度によって変化しないと仮定されているが、一般に合金中では不規則なポテンシャルにより状態密度は変形すると考えられる。最近合金の状態密度を計算するために有効な方法として、Coherent Potential Approximation (CPA)が開発された。この近似方法では、純粋金属の状態密度をベースとして合金の平均的な状態密度を計算できるだけでなく、構成原子の局所的な状態密度も計算できる。

CPAを用いて、いくつかの常磁性遷移金属合金の状態密度が計算され、その結果は光電子放射等の実験から推定される状態密度の形と定性的に一致している。さらに遷移金属合金の磁性への応用が、HasegawaとKanamori (H-K), Levinらによってなされている。

この論文の目的は上記の方法をおしすすめ、いくつかの遷移金属

主論文の要旨

報告番号 ※甲第

号

氏名

井上 順一郎

合金の状態密度を計算し、0 K における磁氣的性質および低温の熱的性質を理論的に研究すること、および有限温度の磁性を調べることである。0 K の性質の研究においては、Fe-Ni, Ni-Cu, Ni-Pd, Ni-Pt および Pd-Pt 合金を取り上げ、有限温度の性質の研究においては、V-Cr, Nb-Mo, Ta-W および Ni-Pt 合金を取り上げた。

モデルとして、単一バンドのハバード・ハミルトニアンを用いる。各格子点には δ 関数的なポテンシャルが不規則に存在する。これを Diagonal Randomness といい、格子点 i と格子点 j の間の遷移積分 (transfer integral) t_{ij} も一般に i と j に依存し、不規則である。これを Off-Diagonal Randomness といい、原子内クーロン相互作用の項に対しては Hartree-Fock 近似を用いる。A-B 二元合金において、格子点のポテンシャルの差 δ , クーロン相互作用の大きさ U_A, U_B , 各金属のホール数, t_{AA}, t_{BB} の大きさのうち δ 以外は純粋金属の値を用いる。Off-Diagonal Randomness を取り扱う時には、 $t_{AB}^2 = t_{AA} \cdot t_{BB}$ とする Shiba の近似を用いる。 δ は adjustable パラメータとする。このハミルトニアンに対し、CPA を用いて、平均的状态密度 $P(E)$, 局所的状態密度 $P_i(E)$ (i は A または B 原子を示す), 平均的磁気モーメント m , 局所的磁気モーメント m_i , 高磁場スピン帯磁率 χ_s , 常磁性スピン帯磁率 χ および低温電子比熱の温度係数 γ を計算する。Off-Diagonal Randomness は Ni-Pd, Ni-Pt および Pd-Pt 合金に対してのみ考慮した。

主 論 文 の 要 旨

報告番号 ※ 甲 第 号 氏 名 井 上 順 一 郎

以下に計算結果と実験との比較を各々の合金について記述する

i) J.C.C. Fe-Ni 合金

この合金に対して、H-Kが前述のCPA, Hartree-Fock近似を用い、純粋Niの簡単化した状態密度をベースとして、合金の $P(E)$ を計算し、磁性について調べた。この論文ではバンド計算によって求められたNiの詳しい状態密度をベースとして、常磁性および強磁性状態の $P(E)$ を計算した。強磁性状態において、多数スピン状態の $P(E)$ は純粋Niのものとほとんど同じで、濃度変化は小さいが、少数スピン状態の $P(E)$ は歪められており、Fe原子が希薄な合金では、 $P(E)$ が二つに分離する。 m , m_i , ρ の計算結果は、実験値と定性的に一致した。強磁性状態は65 at.% Ni付近で不安定となる。これは強磁性、常磁性状態間の一次転移と考えられる。これらの結果はH-Kの結果と同じであり、純粋Niの状態密度に存在していた微細構造はこれらの性質にはきかまりことがわかった。これは $P(E)$ が歪められるためと、左ルミ準位近傍の $P(E)$ の形が重要であるためである。

ii) Ni-Cu 合金

前述のモデルでH-KとLevinらが求めた常磁性スピン帯磁率の表式を強磁性の場合に拡張して、高磁場スピン帯磁率の表式を導出し、Niの簡単化した状態密度をベースとして強磁性状態のいくつかの濃度で $P(E)$, $P_i(E)$ を計算し、 m , m_i , χ_s , ρ の濃度変化を計算した。 $P(E)$ は大きく歪められ、 $P_{Ni}(E)$ が左ルミ準位の存在する高エネルギー領域で大きく、 $P_{Cu}(E)$ は低エネルギー領域で大きい。その結果磁気モーメントはNi原子が担っており、

主論文の要旨

報告番号 ※ 甲第

号

氏名

井上 順一郎

強磁性状態は Ni によって保持されていることが理解される。

m , m_{Ni} , ρ , χ_s の計算結果は臨界濃度近傍を除いて実験値と定性的に一致した。臨界濃度近傍では m の計算結果は Cu 濃度の増加と共に急激に減少するが、実験値は裾をひいてゆくりと減少している。これは $Ni-Cu$ 合金がクラスターを作りやすいためと思われる。 m_{Cu} の計算値はほとんど 0 であるが、実験値は約 $-0.1 \mu_B/Atom$ であり、これは空間的に一様な負のモーメントが存在しているためと考えられ、単純な単一バンドモデルでは説明できなかった。 ρ の実験値は臨界濃度近傍でピークを持ち、この点も説明できなかった。これはクラスターがスピンのゆらぎの影響と思われる。この合金では、臨界濃度近傍を除いて、CPA, Hartree-Fock 近似で定性的に $0 K$ の磁性が説明できると思われる。

iii) $Ni-Pd$, $Ni-Pt$, $Pd-Pt$ 合金

$Fe-Ni$, $Ni-Cu$ 合金では Diagonal Randomness のみを考慮したが、 $Ni-Pd$, $Ni-Pt$, $Pd-Pt$ 合金ではさらに Off-Diagonal Randomness も考慮する。周期律表の同じコラムに属する金属ではバンド幅の違いが大きく、Off-Diagonal Randomness が重要になってくる。常磁性スピン帯磁率の表式を Off-Diagonal Randomness がある場合に拡張し、簡単化した状態密度をベースとして、これらの合金の $P(E)$, $P_i(E)$ を計算した。常磁性 $Ni-Pt$ 合金の $P(E)$ の濃度変化は次のようである。 Pt 濃度の増加と共にバンド幅が低エネルギー領域に広がり、それと共に高さが低くなる。左ルミレベル近傍のピークは消えられずに残る。ピーク近傍の $P(E)$

主論文の要旨

報告番号 ※ 甲第

号 氏 名 井上 順一郎

は純粋金属の状態密度に似てゐる。他の合金もほぼ同じふるまいを示す。強磁性 Ni-Pt, Ni-Pd 合金の $\rho(E)$ は常磁性のものを一様にスプリットさせたものに似てゐる。ただし、強磁性 Ni-Pd 合金の少数スピン状態の $\rho_{\text{Ni}}(E)$ がピーク近傍で、Ni 濃度の減少と共に増加し、この結果は Ni 濃度の減少と共に m_{Ni} が大きくなること、Ni の希薄な領域まで強磁性が続くことを示してゐる。

さらにこれらの合金で 0 K の m , m_i , χ および ρ の濃度変化を計算した。 m , m_i の計算結果は定性的に実験値と一致した。 χ の計算値は Ni-Pd, Ni-Pt 合金では実験値と定性的に一致したが、Pd-Pt 合金では χ_{Pt} を多少小さくしなければ良一致が得られなかった。 ρ の計算結果は Pd-Pt 合金では実験値と良一致を示したが、Ni-Pt, Ni-Pd 合金の臨界濃度近傍、さらに Ni-Pt 合金の常磁性領域の実験値は説明できなかった。これはスピンのゆらぎの効果が大きいためではないかと思われる。これらの合金の 0 K の磁性は、Ni-Pd, Ni-Pt 合金の ρ を除いて、CPA, Hartree-Fock 近似で定性的に説明できたと思われる。

iv) V-Cr, Nb-Mo, Ta-W 合金

クーロン相互作用を含まないハミルトニアンを用い、Diagonal Randomness のみを考慮し、CPA を用いて各合金の $\rho(E)$ を計算した。V-Cr, Nb-Mo, Ta-W 合金において、各々 Cr, Nb, W のバンド計算で求められている状態密度をベースとした。決定した δ の値はバンド幅に比較して小さく、合金の $\rho(E)$ は純粋金属のものと似てゐる。

主論文の要旨

報告番号 ※甲第

号 氏名

井上 順一郎

これらの合金でスピント磁率 χ 、電気抵抗 R の温度依存性が濃度により如何に変化するかを調べるために、スターモデルで求められている χ 、 $(R/T)/(R/T)_0$ の表式を温度 T で展開し、 T^2 の係数の濃度依存性を数値計算した。この係数はフェルミ準位での $\rho(E)$ の形に強く依存している。計算結果は実験値から推定した値と定性的に一致した。ただし、Cr濃度の高い合金ではクーロン相互作用が大きく、分子場を考慮する必要があることがわかった。Crについては分子場を取り入れて、 $\chi(T)$ を計算し、ネール温度以上で実験値と良一致を得た。以上の結果はバンドモデルの妥当性を示しており、さらにこれらの合金では、Rigid Band近似が良であることを示している。

ⅴ) Ni-Pt合金 (χ の温度依存性)

クーロン相互作用を含みハミルトニアンを用い、DiagonalおよびOff-Diagonal Randomnessを考慮して、バンド計算で求められているPtの状態密度をベースとして $\rho(E)$ を計算した。 $\rho(E)$ の濃度変化は、iii)で述べたNi-Pt合金のそれと同様である。この $\rho(E)$ から一樣な分子場を考えて $\chi(T)$ を計算した。計算結果から、 $\chi(T)$ の温度依存性は、あまり濃度によらないことがわかり、低温を除いて、計算結果は実験値と定性的に一致した。これはバンドモデルで低温を除いて実験値を説明できることを示している。

最後に、遷移金属合金について、この研究で得られた結論を述べる。

(1) 不規則ポテンシャルが大きい場合には、状態密度の濃度依存性は

報告番号 ※ 甲第

号 氏 名

井 上 順 一 郎

大きく、 ρ や χ の濃度依存性に影響を与える。

(2) CPAでは局所的状態密度が求まるが、これが強磁性の発生に影響を与える。特に Ni-Cu, Ni-Pd合金のNiの局所的状態密度が重要である。

(3) Ni-Pt合金の ρ を除いて、0 Kの m , m_c , χ および ρ の濃度変化は、臨界濃度近傍以外で、CPAとHartree-Fock近似で定性的に説明できる。

(4) 臨界濃度近傍ではこの論文で用いたモデルの限界を越えており、クラスターの効果やスピンのゆらぎを取り入れる必要がある。

(5) V-Cr, Nb-Mo, Ta-W合金、および低温を除いたNi-Pt合金の帯磁率の温度依存性はバンドモデルで説明でき、バンドモデルの多価性を示している。

この論文中の結果は次の論文で発表された。

第三章の結果: J. Inoue and M. Shimizu: Calculation of Ferromagnetic Properties for Ni-Cu Alloys in Coherent Potential Approximation, J. Phys. Soc. Japan 40 (1976) P.1321 ~ P.1327.

第四章の結果: J. Inoue and M. Shimizu: Magnetic Properties of Ni-Pd, Ni-Pt and Pd-Pt Alloys, J. Phys. Soc. Japan 42 (1977) P.1547 ~ P.1554.

第五章の結果: J. Inoue and M. Shimizu: Temperature Dependences of Electrical Resistivity and Magnetic Susceptibility for V-Cr, Nb-Mo and Ta-W Alloys, J. Phys. Soc. Japan 41 (1976) P.1211 ~ P.1215.

第六章の結果: J. Inoue and M. Shimizu: Temperature Variations of Spin Susceptibility for Nickel-Platinum Alloys, Physics Letters, 60A (1977), P.45 ~ P.46.