

工学と理学のはざままで

- インバー研究の流れ -

元 材料工学専攻 志賀正幸

1. はじめに

退官を迎えるに当たって、恒例の最終講義を去る平成14年2月8日新しい物理校舎2階の講義室で栗倉専攻長の司会で約1時間半ほどやらせていただいた。水曜会誌の世話人の方からその内容を会誌に掲載するのが最近の慣例ということを知り、そのとき使ったOHPを見て講演を思い出しながら紹介させていただきます。図1は最初のOHPでこのときの講演の内容の目次です。表題の『工学と理学のはざままで』というのは、私自身が理学部化学の出身で、大学院修了後すぐ工学部金属加工学教室に助手として奉職し、以後約40年間、主として金属・合金の磁性、特にインバー型合金の磁性と熱膨張異常の研究に携わってきたわけですが、その間、理学的発想と工学的発想の違いに戸惑ったり、考えさせられたりした経験をすこし話したからです。もっとも、この話は、別に工学部の広報誌『工学広報』に掲載しており、又私のホームページ¹⁾にも載せておりますので、ここでは前半の磁性と体積の関わりというかなり基礎的な問題を中心に書かせていただきます。

最終講義 2002.2.8

工学と理学のはざままで
— 磁性研究40年 —

京都大学大学院工学研究科 材料工学専攻
志賀正幸

1 磁性研究の40年
磁性のおさらい
インバー合金(熱すると縮む金属)
格子定数と磁性
その他の研究(論文のまとめ)

2 工学と理学
工学的センスと理学的センス
これからの工学研究

図1 最終講義の内容

2. 磁性のおさらい

ところで、物質の磁性というのは日常的にも経験するありふれた現象で、また小学校の低学年の理科でも、「鉄は磁石にくっつくが、アルミはくっつかない」といったことを教わり不思議な現象として習うようだが、「何故か」という疑問に答えられる人は意外に少ない。その理由の一つは磁性現象が量子力学に密接に関連した現象であり理解しにくいのかも知れない。そこで、ここでは少し磁性の初歩についておさらいをしてから本題に入る。表1は磁石にくっつく物質(強磁性体)とくっつかない物質を並べたものである。単体元素で強磁性体は鉄、コバルト、ニッケルのみであり、これらの合金もほとんど強磁性体で、いろいろな用途の実用材料として使われている。ステンレスは磁性材料ではないが、刃物用のフェライトステンレスは強磁性なのに対しオーステナイトステンレスは非強磁性と結晶構造が変わるだけで大きく磁性が変わる。MnAlは安価な磁石材料として開発されたもの

	磁石にくっつく (強磁性体)	くっつかない
金属	Fe, Ni, Co	Al, Cu, Mn etc
合金	Fe-Ni (パーマロイ), Fe-Co Fe-Ni-Co-Al (アルニコ磁石) ステンレス(Fe-Ni-Cr) (刃物用) MnAl 磁石	Cu-Zn(真ちゅう) 高級ステンレス (ステンレス流し)
金属間化合物	SmCo ₅ (サマリウム磁石) Nd ₂ Fe ₁₄ B (ネオジム磁石)	
酸化物	Fe ₃ O ₄ (マグネタイト) -Fe ₂ O ₃ (マグネタイト Cubic) BaO·6Fe ₂ O ₃ (Baフェライト)	-Fe ₂ O ₃ (ヘマタイト Hexagonal)
化合物	一部の遷移金属化合物	ほとんど全て
プラスチック 有機物	なし? *	すべて

だが、成分元素が強磁性体でないのに合金にすると強磁性になる例である。化合物や金属間化合物にも多くの強磁性体があるがここでは最近開発された希土類磁石を挙げるにとどめておく。酸化物にも多くの強磁性体があり、その内マグネタイトは磁鉄鉱として太古の昔から磁性を示すことが知られてる。面白いことに、普通の酸化鉄であるヘマタイト(六方晶)は非磁性であるが同じ化学組成を持つマグネタイト(立方晶)は強磁性となる。このマグネタイトは代表的な磁気記録材料であり、ビデオテープやプリ

ペイドカードなどに広く使われており、最も身近な磁性材料の一つである。Baフェライトはマグネットクリップなどに使われている最もポピュラーな永久磁石材料である。このように見ると、強磁性になる必要条件是鉄または鉄族遷移金属を含むことであることがわかる。しかし、これは十分条件でなく、鉄を含んでいても強磁性でないものはいくらでもある。

では、なぜ、鉄を含む必要があるのか？ 話し出すときりがないので、ここはいわゆる遷移金属原子は、イオン化したり、金属になっても、軌道が電子で満たされず、不対電子がのこる3d軌道を持っているため、原子自身が小さな磁気モーメントを持っているから

であるという説明にとどめておく。

また、原子が磁気モーメントを持っていても、いつも強磁性になるわけではないのは、図2に示すように、強磁性体をミクロに見ると、原子の磁気モーメントが同一方向に整列した状態であり、互いに並行になろうとする強い力が働いていな

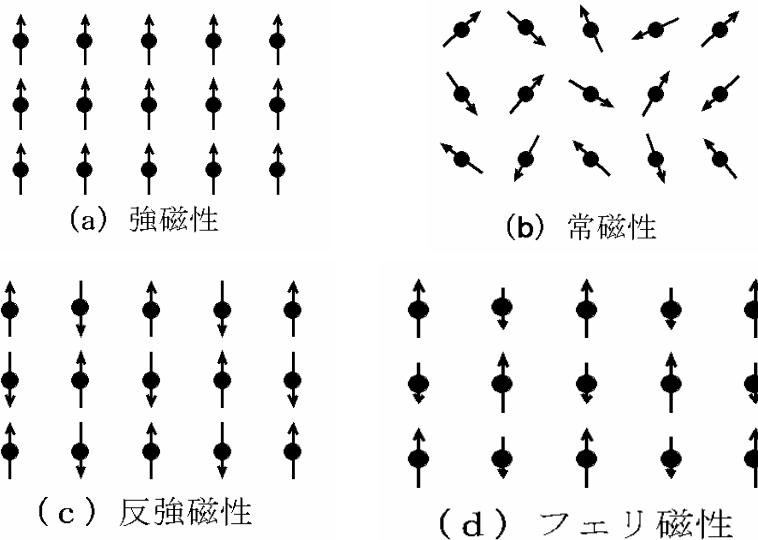


図2 主な磁性の磁気配列

ければならない。この力が弱いと熱エネルギーのため向きがバラバラになり、全体として大きな磁気モーメントを示さない。このような状態を常磁性(図2b)といい、多くの鉄族塩がそうである。また、磁気モーメント間に逆方向になろうとする力が働くこともあり、この場合は反強磁性体(図2c)となる。酸化鉄が結晶構造の違いだけで大きく磁性が異なるのは、一方(マグヘマイト)が強磁性であるのに対し、ヘマタイトは反強磁性であることによる。また、互いに逆に向いていても大きさが違うと打ち消さず、全体として大きな磁気モーメントが残り、見掛け上強磁性として振舞うものがある。これをフェリ磁性体(図2d)という。実は、鉄族酸化物の強磁性は正確に言うとほとんどの場合フェリ磁性体である。

原子磁気モーメント間に働く力だが、これは、棒磁石の間に働く磁気的な力ではなく、交換相互作用という量子力学でのみ説明できる力であるがここではこれ以上立ち入らない。原子磁石が整列すると物質は大きな磁気モーメントを持つがこれを自発磁化という。図2に示すように、温度を上げると熱エネルギーにより個々の磁気モーメントの方向が揺らぎ自発磁化は減少し、キュリー温度(T_c)で急激に0となる。自発磁化の温度変化は、磁気モーメント間の交換相互作用をある一つの原子の磁気モーメントが周りの原子から受ける力を、自発磁化に比例する磁場(分子場)と置き換え、それに統計熱力学を適用するとかなり正確に計算出来る。これを分子場近似といい、基本的な考えは1907年にWeissによって提出された。

ここまでは水曜会誌の読者なら先刻ご存知のことと思うが、われわれが扱う金属の強磁性はもう少し複雑である。鉄やニッケルなどの強磁性を担う3d電子は結晶中を走り回る遍歴電子として振舞うことが知られており、原子磁気モーメントの集まりとして捕らえるイメージ(これを局在モーメントモデルとよぶ)ではまずいのではない

かという疑問が生じる。遍歴電子モデル(バンドモデル)に基づく強磁性の理論は自由電子について1938年にStonerにより論じられた。バンドモデルを特徴づけるのは走り回る電子の運動エネルギーの分布を表す状態密度曲線で、よく知られているように自由電子に

ついては、 $D(E) \propto \sqrt{E}$ とエネルギーの平方根に比例する。金属の多くの性質はこの状態密度にフェルミ統計を適用することにより説明できるが、磁性を論ずる場合はスピンの概念を持ち込まねばならない。スピンとは電子の自転のことで(普通はその回転ベクトルの方向により上向きスピン電子、下向きスピン電子として区別する)これに伴って生じる電子の磁気モーメントが物質の磁性の根源である。普通の金属ではどちらの電子の状態密度も同じで区別する必要がないが、磁場をかけたり強磁性になった場合(分子場がかかった

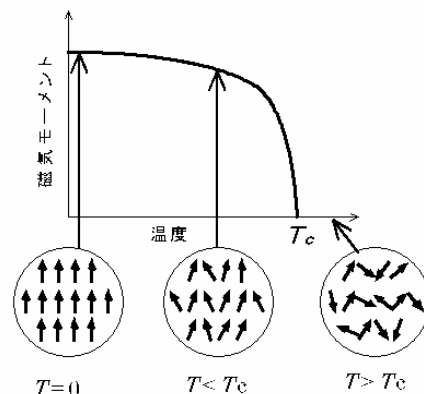


図3 自発磁化の温度変化と局在モーメントモデルによるイメージ

場合)は磁場方向に向いたスピンのエネルギーが低下し、エネルギーバンドが分裂する。その様子を図4に示す。

左が普通の金属(常磁性金属)で上向き下向きバンドを同じ数の電子が満たしている。右の強磁性状態の金属では上向き、下向きスピンのバランスが崩れ全体として大きな磁気モーメント(自発磁化)が発生する。この場合空間的には磁気モーメントが一様に分布しているイメージとなり局在モーメントモデルとは大きく異なる。

ただし、自発磁化の温度変化を分子場近似で計算すると局在モーメントモデルの場合とほぼ同じような曲線が得られ、これだけではどちらがいいか区別できない。それだけではなく、金属強磁性体の性質はモデルに含まれるパラメーターを適当に選べばどちらのモデルでも説明できる。

私が、理学部化学教室の大学院でインバー合金の熱膨張異常と磁性の関連に興味をいだき研究を始めた頃は、金属磁性をバンドモデルで理解すべきか、局在モデルの方がより現実的ではないかという議論が盛んにたたかわされていた時代で、要するに鉄やニッケルなどの強磁性金属の本質がまだ十分理解されていなかった時代であった。一応ここまでで、一般的な磁性の話はひとまずおき、インバー合金についての話に移る。

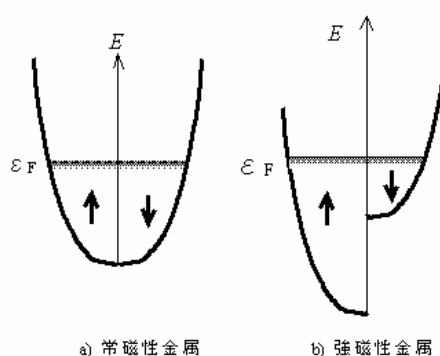


図4 バンドモデルでの強磁性

3. インバー合金とインバー問題

図5にfcc領域のFe-Ni合金の各温度での熱膨張係数を示す。室温付近では35% Ni付近で鋭い谷を示し、低熱膨張率材料として広く使われている。この現象は既に前世紀末にフランスのGuillaumeにより発見されていたが、その原因は最近に至るまで不明であった。ただ、この合金は強磁性体であり、低熱膨張率を示すのはキュリー温度以下であることから磁性と関係があることは知られていた。図6にインバー合金の熱膨張曲線を模式的に示すが、キュリー温度以下で体積が膨張し、通常の格子振動による熱膨張を打ち消し低熱膨張率が実現していることがわかる。この、自発磁化(M)に伴う体積膨張を自発体積磁歪(ϵ_s)と呼び、その大

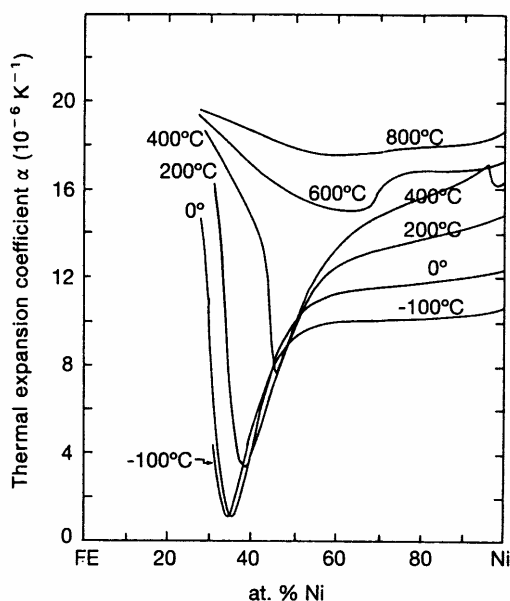


図5 fcc Fe-Ni合金の各温度での熱膨張係数。

きさはほぼ自発磁化の二乗に比例する。すなわち、 $\omega_s = CM^2$ と表せ、 ω は圧縮率、 C を磁気体積結合定数とよぶ。インバー合金は磁気体積結合定数が異常に大きい強磁性体であるといえる。一般には強磁性体であれば多少の自発体積磁歪を示すが、通常の熱膨張を打ち消すほど大きい物質はなく、問題はなぜ、Fe-Ni合金の特定の組成で結合定数が極端に大きくなるかということである。なお、Fe-Ni合金だけではなく、類似のFe-Pt合金でも25-30 at%付近で大きな自発体積磁歪を示し、この場合は室温付近で負の熱膨張系数を持つ。

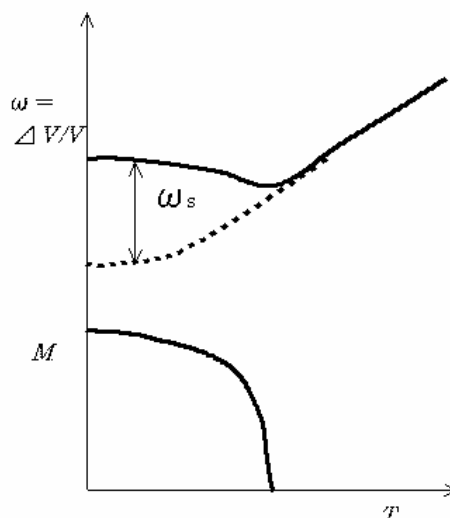


図6 自発体積磁歪の概念図

さて、この自発体積磁歪の起因を局在モーメント

モデルで考えてみよう。分子場近似によると、自発磁化 (M) の発生に伴う分子場は $H_m = AM$ で与えられ、内部エネルギーの低下は $U_m = -1/2 \cdot AM^2$ となる。ここで、 A は分子場定数と呼ばれ交換相互作用の大きさ J に比例する。さて、強磁性の発生を考えないとき ($M=0$) の試料の体積が V_0 であったとしよう。交換相互作用 J は隣接した原子の $3d$ 波動関数の重なりから生じるものであり、原子間距離、従って体積 V に依存する。そうすると、内部エネルギー U_m をさらに低下させるため分子場定数 A が増加する方向に体積が変化することが期待される。一方、平衡体積 V_0 から膨張または収縮することによる体弾性エネルギーの増加は $\Delta E_e = \frac{1}{2\kappa} \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)^2 = \frac{1}{2\kappa} \omega^2$ で与えられる。ここで ω は体積変化率である。

全エネルギー変化は $U_T(\omega) = -\frac{1}{2} A(\omega)M^2 + \frac{1}{2\kappa} \omega^2$ となり、エネルギー極小の条件

$\frac{\partial U_T}{\partial \omega} = 0$ より、自発体積磁歪

$\omega_s = \kappa \frac{\partial A}{\partial \omega} M^2$ が求まる。先の、磁気体

積結合定数 C は分子場係数の体積微分に帰着する。従って、インバー合金の熱膨張異常を説明するためにはなぜ $\partial A / \partial \omega$ が異常に大きいかを説明すればよ

いことになる。その解答もいくつか提案されていた。その代表的な説がベレー・スレーター曲線を援用するものである。ベレー・スレーター

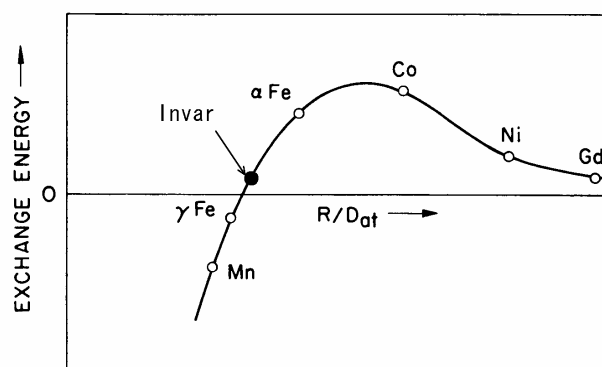


図7 ベレー・スレーター曲線。縦軸は交換エネルギー J 横軸は原子間距離を $3d$ 波動関数の径で割ったもの。

曲線とは図7に示すように、3d電子間の交換エネルギーの原子間距離依存性を示したものである。本来は、水素様波動関数について理論的に計算されたものであるが、金属の強磁性を説明するため、横軸をかなり任意に個々の強磁性金属に対応させ、例えばキュリー温度の元素ごとの違いなどを説明するために実験家も重宝した図である。インバー合金の場合、横軸の位置を図の黒丸で示すように強磁性が消失する寸前の位置にあると考えれば大きな交換積分の体積依存性が説明出来る。私がこの問題に取り組み始めた頃はほぼこのような理解であった。しかし、この解釈には大きな疑問がある。それは、この頃大型計算機の発達が著しく、原子や結晶の波動関数の計算がより精緻になり、それに基づく交換相互作用の大きさも現実の金属に対して正確な値が求められるようになってきた。その結果、長いこと金属強磁性の原因と考えられていた、原子間の直接交換相互作用（ベテ・スレーターの計算）は不正確で、鉄やコバルトの強磁性を説明することが出来ないことがわかってきた²⁾。つまりベテ・スレーター曲線の理論的根拠が失われてしまったわけである。

同じ頃、やはり大型コンピュータのおかげで金属の電子構造がかなり正確に計算できるようになり、鉄やニッケルなど遷移金属についてもバンド計算が実行され、3d電子はやはり遍歴電子として捉えなければならないことがはっきりしてきた。また、自発磁化の発生やその大きさも説明できることが分かってきた。しかし、自発体積磁歪までは説明されておらず、自分で考える必要に迫られた。そこで、3dバンドの凝集力に対する寄与に着目し、強磁性の発生に伴う体積変化を考察した³⁾。

図8は常磁性状態・強磁性状態の3d電子の+スピン、-スピン状態密度を模式的に表したものである。簡単のため電子がバンド収容能力（10電子/原子）の半分詰まっているとする。バンド幅 W は原子間距離を縮めると増加するので、Aの場合体積が減少すると全エネルギーは減少する。すなわち凝集力が生じるわけである。一方、強磁性になりバンドがBのように分裂すると電子は全て+スピンバンドに入りバンドが満ちてしまう。この時、原子間距離を縮めても、下半分の電子のエネルギーが減少するが、上半分の電子のエネルギーが上昇しエネルギーの増減は互いの相殺し凝集力には寄与しなくなる。すなわち強磁性になると相対的に体積が増加する。つまり自発体積磁歪が生じるわけである。またその大きさも大雑把に見積もることが出来る。3dバンドのバンド幅 W は原子間距離 R の5乗に反比例するという理論がありそれを適用すると、約10%の体積増加が見込める。実際のインバー合金の自発体積磁歪は約2%であり、計算値は大きすぎるが極端に単純化したモデ

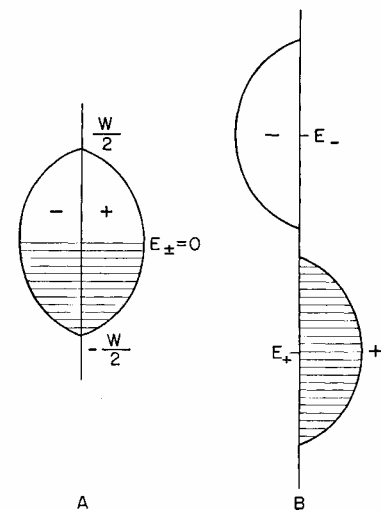


図8 3dバンドの凝集力への寄与。縦軸はエネルギー。横軸は+スピンバンド、-スピンバンドの状態密度。A：常磁性状態 B：強磁性状態 W はバンド幅。圧縮するとバンド幅は広がる。

ルの計算なので遍歴電子強磁性の自発体積磁歪発生のメカニズムを明らかにしたという点で十分意味があると考えている。ただし、ここで大きな問題が残る。それは、もしバンド理論が正しいとしたら何故鉄やニッケルでも大きな熱膨張異常が観察されないかということである。実はこの頃（1970代初頭）鉄やニッケルの磁性を遍歴電子モデルで理解すべきか、従来どおりの局在モーメントモデルの方がいいのかという問題が大論争になっていた。正確に言うと、3d電子が遍歴電子であることは確かだが、温度を上げ自発磁化を失う過程はむしろ鉄が局在モーメントを持ちそれがキュリー温度以上でバラバラになるという従来のイメージの方が都合のいい事実が多くあることが明らかになってきた。そして、このことが我々の問題である自発体積磁歪の原因を考える上で決定的な重要性を持っているわけである。逆に、熱膨張測定という簡単な実験により金属磁性の基本問題に迫ることが出来るのではないかと考え、以降しばらくこの問題を研究の中心テーマに置くことにした。ちょうどその頃（学園紛争の只中であつたが）遷移金属合金の磁性と格子定数の間に密接な関係があることに気づき側面からこの問題に大きなヒントを得た。以下、章を改めあまり知られていない、格子定数と磁性の関係を紹介する。

4. 格子定数と磁性

全率固溶合金の格子定数はベガードの法則として知られるように、ほぼ両端の純金属の平均値で近似できる。しかし、鉄族遷移金属を含む合金ではしばしばベガード則から顕著なずれが観測される。そのずれが、磁性に関係するらしいことに気がついた人は多くいるようだが、はっきりと定式化されたことはないようである。そこで、遷移金属合金の格子定数と磁性についてもう一度詳しく見直したところ、 $A_{1-x}B_x$ という組成の合金の格子定数 $a(x)$ と1原子当りの平均磁気モーメント $\langle |m| \rangle$ の間に、

$$a(x) = a_A \cdot (1-x) + a_B \cdot x + C \langle |m| \rangle \quad (1)$$

で表せるような極めて簡単な関係式が成り立つことを発見した⁴⁾。

すなわち、通常のベガード則に1原子当たりの平均磁気モーメントの大きさに比例する項を足せばいいという単純な関係式である。ただ、注意する必要があるのは、磁気モーメントの大きさは単純な強磁性体の場合は、1原子当たりの自発磁化の値でいいが、反強磁性合金やスピングラス合金の場合は、各原子の磁気モーメントの絶対値の平均を求める必要があり必ずしも簡単でない。図9は、bcc Fe-Co系の例で、この場合は単純な強磁性体なので磁気モーメントは1原子当たりの自発

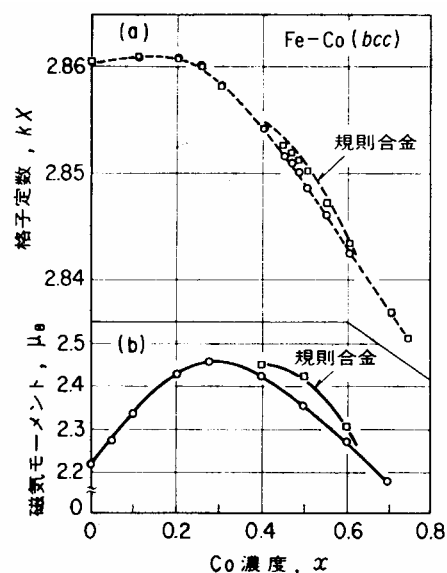


図9 bcc Fe-Co合金の格子定数(a)と1原子当たりの自発磁化(b) 点線は(1)式でフィットした計算値

磁化を使っておりパラメター a_A, a_B, C を適当に選べば実測値と大変いい一致を示す。bcc Fe-Co 合金は50%合金で規則合金になることが知られている。このとき格子定数が大きくなるという例外的な振る舞いを示すが、磁気モーメントも大きくなり、規則化による格子定数の増大は磁気モーメントの増加によるものとして理解できる。

一方、単純な強磁性体でない場合は一見、この式が当てはまらないように見える。図10に示す Ni-Mn 合金の場合、自発磁化は Ni に Mn を加えると、はじめの10%くらいは直線的に増加するが、すぐ減少し30%Mnでは0となる。それに対し、格子定数は60%Mnあたりまで直線的に増加する。従って、磁気

項に自発磁化を採用すると、(1)式は成り立たない。ところが、Ni-Mn系は強磁性消失後も反強磁性となり Ni, Mn の磁気モーメントは不変であることが知られている。従って、 $\langle |m| \rangle$ 項も直線的に変化し、(1)式は成り立つ。このようにしてみると、すべての鉄族遷移金属合金の格子定数の変化はこの経験式で説明できることがわかった。考えてみると、このような単純な関係式がそれまでに発見されていなかったのがむしろ不思議だが、その理由は、磁気項に磁気モーメントの絶対値の平均をとるということに気が付かず、またそれを見積もる微視的な手段がなかったからだと考えている。特に、Fe-Co合金の場合図9に見られるように室温の格子定数の計算値との一致はとても偶然の一致とは言えないほどよく合っているが、実は、格子定数が上に凸となる傾向はキュリー温度より高い、すなわち自発磁化が消失した温度でも続いており、このことが過去において磁性との関連が否定された原因のようである。逆に、磁気付加項を磁気モーメントの絶対値の平均と考えてよいなら、bcc Fe-Coの場合、キュリー温度以上でも磁気モーメントが消失せずバラバラになっているだけだという局在モーメントモデルの立場に立てば矛盾なく説明できるわけである。

5. Fe-Ni系の格子定数とインバー効果の原因

それでは、問題の Fe-Ni系を見てみよう。図11は fcc Fe-Ni合金の自発磁化とキュリー温度を示す。また、図12は同じく格子定数を示す。0Kでの格子定数は自発磁化の組成依存性と同じくインバー組成(Fe-35Ni)付近から鉄組成の増加とともに急激に減少傾向を示している。この事実は、右側の直線部では Fe($2.8\mu_B$), Ni($0.6\mu_B$)の磁気モーメントが組成によらず一定でかつ単純な強磁性体であることを意味しており中性子散乱の実験により支持されている。また、インバー組成からの急激な減少は Ni-Mn合金系のように反強磁性にな

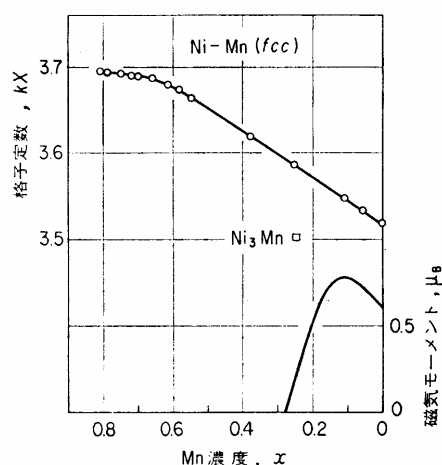


図10 fcc Ni-Mn合金の格子定数(上)と1原子当りの自発磁化(下)

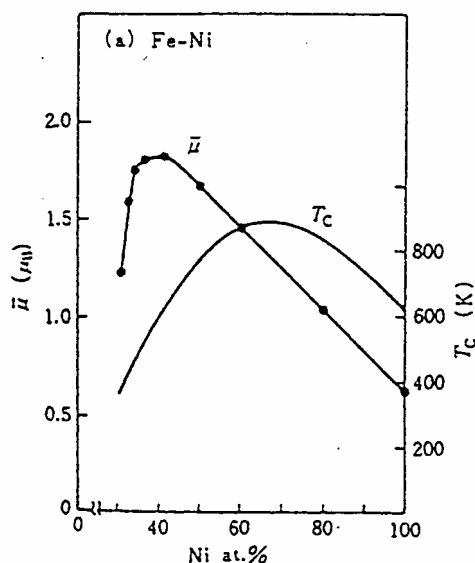


図 11 Fe-Ni 合金の 1 原子当りの自発磁化とキュリー温度。

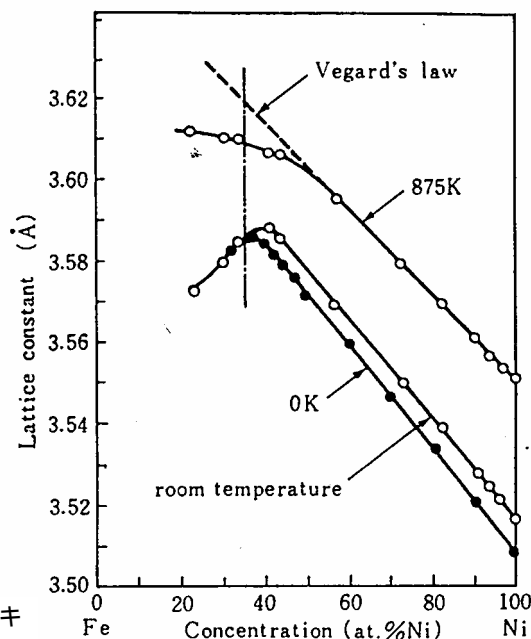


図 12 fcc Fe-Ni 合金の格子定数。

るのではなく、磁気モーメントそのものが減少することを意味している。これは、メスバウアー効果などの微視的手段による測定値とも一致している。一方、高温（873K）では、Ni 高濃度側では直線のまま増加しているが、これは磁気モーメントの大きさは変わらず通常の格子振動による熱膨張により格子定数が大きくなっていることを示す。ところが、約 50%Ni 付近から格子定数は直線から大きく下方へずれる。これは、高温ではこの組成あたりから磁気モーメントが減少することを意味している。すなわち、インバー合金の熱膨張異常は温度とともに磁気モーメントの大きさが減少することによってと解釈される。これは、局在モーメントモデルによる自発体積磁歪のメカニズムとは明らかに異なる。

6. 局在モーメントモデルと遍歴電子モデルの統一とスピンの揺らぎ

このように、格子定数と磁性の関係を詳しく調べることにより、金属強磁性体が自発磁化を失うとき、局在モーメントモデルのイメージのように磁気モーメントが大きさを変えず、方向がバラバラまたは反強磁性的に配列する場合と、磁気モーメントそのものが消失する場合の 2 種類、あるいはその中間状態があることが分かってきた。そのイメージを図 13 に示す。図 13 の左側は 0 K における強磁性状態を示す。局在モデルでは既に何度も出てきたように原子磁気モーメントが整列している図であるが、遍歴電子（バンド）モデルでは図 13 左下に示すように、普通+スピンバンドと - スピンバンドが分極した状態として表す。この場合、3d 電子は原子から原子へ飛び移って行く（遍歴する）わけであるが、実際には各原子にとどまっている時間が長く、磁気モーメントが各原子に付随しているとみなし差し支えない。つまり、低温では、磁性に関しては局在モデルと遍歴電子モデルの差

はほとんど無いといってもよい。しかし、キュリー温度以上の状態のイメージは全く異なる。局在モデルのそれは既におなじだが、遍歴電子モデルでバンドの分極が無くなれば、各原子位置における磁気モーメントも消失してしまう。どちらが本当か？あるいは、右中間に示すような両者の中間、すなわち磁気モーメントが収縮しさらにこれがランダムに回転する状態が考えられないか？このことが、この時代の大問題だったわけである。私の格子定数の解析では、磁気モーメントが消失すれば体積が大きく収縮するはずなので、bcc Fe-Coのようにキュリー温度で熱膨張異常を示さない強磁性体はむしろ局在モーメントモデルの方が現実に近いということ強く示唆するものであり、インバー合金ではモーメントが消失するか、あるいは収縮すると考えれば説明できる。これは、従来なかった新しい考え方で関心を集め、国際会議などにも招かれ講演をしたものである。

丁度この頃(1970年代)金属磁性の理論も進歩し、特に東大の守屋グループにより展開されたスピンの揺らぎ理論は、まさにこの中間的なモデルの基礎を与えるものであった。また、バンド計算の進歩も著しく、例えばbcc鉄について、強磁性状態とバンド分極(すなわち磁気モーメントが)が消失した常磁性状態の原子間距離(格子定数)の計算がなされ、もし磁気モーメントが消失すると約6%の体積収縮が予想されるという結果が得られている⁵⁾。実際にはこのような収縮は観測されないので、私が格子定数の解析から示したようにbcc鉄はむしろ局在モーメントモデルに近いことを示している。また、比較的最近になってインバー合金についても計算がなされ、この場合は磁気モーメントが温度とともに縮んでゆきそれに伴って体積が相対的に収縮するという我々の主張を裏付ける結果が報告されている⁶⁾。このように、最近ではインバー合金の熱膨張異常はバンド分極による体積変化とスピンの揺らぎ効果をとりにれた理論の枠組みで理解できるというのがほぼ定説になっている。

7. 新しいインバー型合金

さて、今まで述べてきたことは金属磁性の本質に関わる基本的な問題が中心であったが、私自身は工学部に所属し材料工学を専攻しているわけなので、基礎的な理解に基づき新しい材料を探索するというのも重要な使命と心得ている。この場合は、新しいタイプのイン

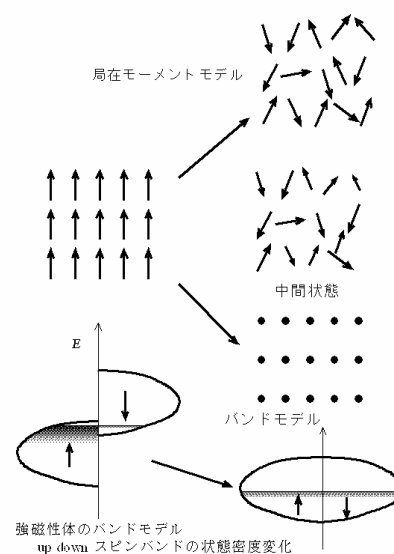


図13 局在モーメントモデルとバンドモデルでの低温(左)とキュリー温度以上(右)での振る舞いの違い。現実にはその中間状態を取る。詳しくは本文参照。

パー型合金（低、または負の熱膨張率を示す合金）を見つけることにある。その指針は、磁気モーメントが不安定で温度を上げることにより消失または収縮するような磁性合金を見つけることである。といっても、理論的にどんな場合か予測するのは難しく、ある程度経験と勘に頼らざるを得ない。はじめに試みたのは、既に、キュリー点以上で磁気モーメントが消失するのではないかと言われていた、Laves 相金属間化合物 RCO_2 （ R ：希土類金属）系に注目した。この系は、磁気モーメントを持たない $R = Y$ の場合、全くの非磁性で Co も磁気モーメントを持たない。ところが、磁気モーメントを持つ希土類（例えば、 $R = Gd, Tb$ など）と化合物を作ると強磁性また

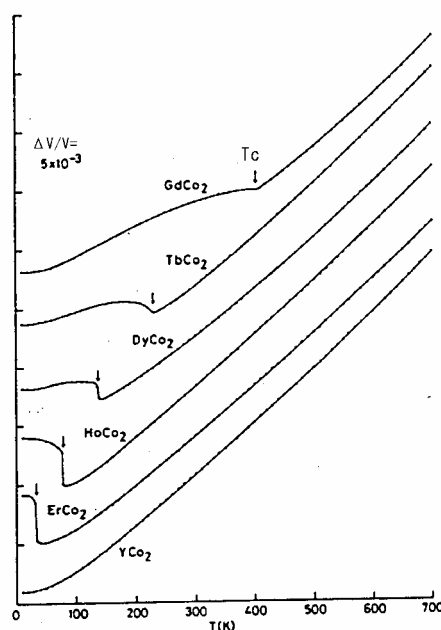


図 14 RCO_2 の体積熱膨張曲線

はフェリ磁性になり、 R 原子からの分子場により Co 原子にも磁気モーメントが誘起される。しかし、キュリー温度以上では分子場が消失し Co 原子は磁気モーメントを失うと考えられていた。実際に熱膨張を測ってみると、図 14 のようにキュリー温度で体積が約 1% 収縮することがわかり、予想は裏付けられた⁷⁾。ただし、これはあくまで学問的に興味のある結果であって、室温付近で小さな熱膨張を示すわけではない。

ところで、 AT_2 （ T ：遷移金属）という化学式で表せる Laves 相化合物は A 原子をいろいろ変えることにより遷移金属の磁氣的性質をコントロール出来る面白い物質であり、主にこの系の物質に対して物質探索を行った。インバー型熱膨張異常を示す物質として見つけたのは図 15 に示す $Zr_{1-x}Nb_xFe_2$ という物質である⁸⁾。この場合は Nb の組成を調節することによって室温付近の熱膨張率を広い範囲にわたって調整出来るという面白い性質を持っている。ただ、大変脆い物質なので、残念ながらこのままでは使い物にならない。

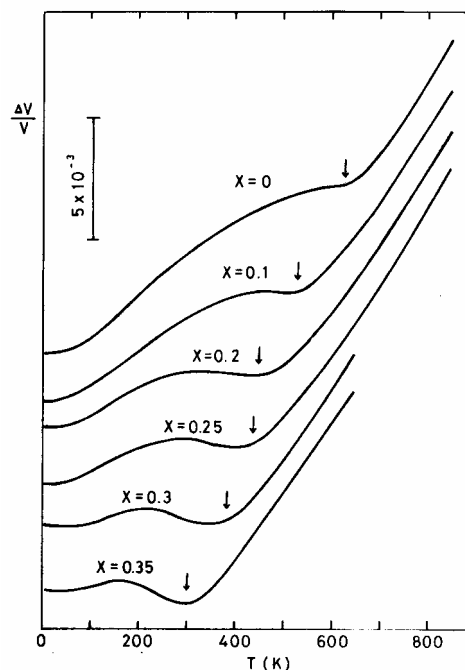


図 15 $Zr_{1-x}Nb_xFe_2$ の熱膨張曲線

Co, Fe の Laves 相化合物の次に Mn 化合物を調べてみた。はじめに、 ACo_2 系に倣って参考物質のつもりで YMn_2 の熱膨張を測定したところ、予想外の面白い発見につながった。図 16 に YMn_2 の熱膨張曲線を示すが、100 K 付近で巨大な熱膨張異常が観測された。この物質は YMn_2 と同じく何の磁性も示さない化合物とされていたので、最初は何かの間違いでないかと疑ったが、よく調べると、この物質は 100 K 付近にネール温度を持つ反強磁性体であること見出した。低温における体積の膨張(約 5% 自発体積磁歪としてはチャンピオンデータであ

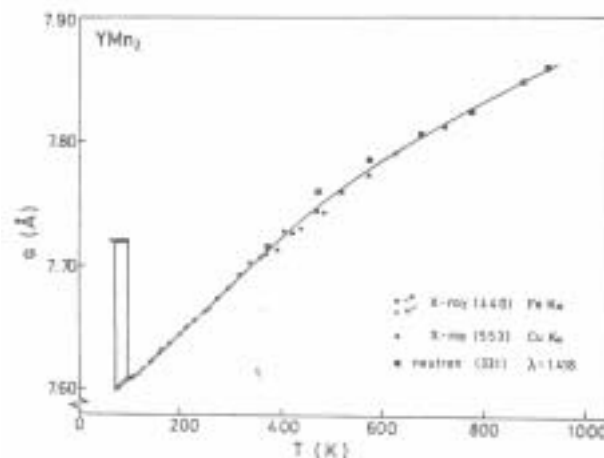


図 16 YMn_2 の熱膨張曲線(格子定数の温度依存性) 100K 付近の異常は反強磁性発生に伴う体積膨張による。また、室温付近の熱膨張率は約 $50 \times 10^{-6}/\text{K}$ ときわめて大きい。

る)は反強磁性になると同時に Mn 原子に大きな磁気モーメントが発生するためであると解釈できる。また、注目すべき点として、この物質は常温付近を含む常磁性領域でインバーとは逆に熱膨張率が異常に大きい($50 \times 10^{-6}/\text{K}$)ことが特徴である。これは、ネール温度で一旦消失(収縮)した磁気モーメントが熱エネルギーにより回復し熱膨張率の増大に寄与していると解釈される。これは、スピンの揺らぎ理論から予想される現象でアンチインバー効果と呼ばれる。

なお、この物質は単に熱膨張異常が大きいだけでなく磁気構造などにも特徴があり、磁性物理学の分野で最近世界的に話題になっている磁気相互作用の競合する(フラストレート系という)遍歴電子系の磁性研究の先駆けをなすものであった⁹⁾。

8. 最後に - 工学と理学 -

そろそろ、紙数も尽きてきたのでまとめに入らせて頂きます。最初に書いたように、私は理学部の出身で、学部、大学院で受けた教育の影響が、あるいはそれ以上に教室や研究室の雰囲気から基礎研究志向が強く、30年以上工学部でお世話になったにもかかわらず、研究の基本姿勢は『何に使うか』ではなく『何故か』であったと思う。はたしてそれでいいだろうかと考えたこともあったが、結局『三つ子の魂百まで』(工学広報に書いた文のタイトル)ということで最後まで来てしまったようである。といて別に後悔しているわけではなく、それなりの役割を果たさせてもらったと自分では思っている。ただ、いえることはこのような研究姿勢で特に後ろめたさもなく、我が道を歩んでこられたのは、この京都大学、その中の材料工学教室だからこそ可能であったと思っている。その意味でも、私を支えていただいた、研究室・教室の皆様心から謝辞を申し上げます。

参考文献

-
- 1) 京都大学工学広報 No.37 (2002) p.12
<http://www.ne.jp/asahi/shiga/home/Sci&Eng.htm>
 - 2) A.J. Freeman and R.E. Watson Phys. Rev. **124** (1961)1439
 - 3) M.Shiga and Y.Nakamura ;J.Phys.Soc.Japan **26** (1969) 24-32.
 - 4) 志賀正幸; 日本金属学会会報 **17** (1978) 582-588.
 - 5) J.F. Janak and A.R. Williams; Phys. Rev. **B 14** (1976) 4199.
 - 6) M. Schröter *et al.* ; Phys. Rev. **B 52** (1995) 188-209.
 - 7) R. Minakata, M.Shiga and Y.Nakamura; J. Phys. Soc. Japan **41** (1976) 1435-1436.
 - 8) M.Shiga and Y.Nakamura; J. Phys. Soc. Japan **47** [5] (1979) 1446-1451.
 - 9) M. Shiga; Physica **B 149** (1988) 293-305.