

磁性と構造に関わり四十年余り

中井 生央
鳥取大学大学院 工学研究科 電気電子工学講座

Studies on magnetism and structure of materials for more than forty years

Ikuo NAKAI
Department of Electrical and Electronic Engineering, Graduate School of Engineering
Tottori University, Tottori, 680-8552 Japan
E-mail: nakai@ele.tottori-u.ac.jp

Abstract: I present my research history that I have investigated the magnetism and the structure of electronic materials for more than forty years since entering graduate school. They are the 3d transition metals and alloys, especially Invar alloys in crystalline and amorphous phases, 4f rare earth alloys and diluted magnetic semiconductor oxides. I have used a lot of techniques such as magnetization, XRD, XAFS, XMCD and mechanical milling. I also tell much of the stories of that time in my life.

Key Words: Magnetism, Invar, Amorphous, Local Structure, XAFS, XMCD, XRD, Milling, Magnetization, Diluted Magnetic Oxides

1. はじめに

これまでの自身の辿ってきた道を振り返る機会は、人生においてそれ程頻繁には訪れない。退職は、そのいい機会であると思う。

生まれは香川県善通寺市で、ここは真言宗を開いた空海の生まれた土地である。父の仕事の関係で、小学1年生の中頃転校することになった。今でも理由は分からないが、転校先ではいわゆる不登校になり、出席日数は半分程度であった。しかし、2年生のときの再度の転校以来、不登校は解消され、中学、高校と過ごしてきた。高校2年で理系と文系クラスに分かれるとき、どちらにも興味があり迷っていた。当時は理系が華やかで、担任の先生も「理系の方が将来性あり」と薦められ、理系クラスに入った。3年生になり大学でどの分野を専攻するかを決めるとき、暗記が苦手だったので理系の科目の中で覚えることが少ないのは何かと考えた。それで化学、生物、地学に比べて物理は覚えることが少ないだろうと思い、物理学を選んだ。

大学1年の6月末、大学紛争のため大学側がロックアウトし9月まで休みになった。その頃から将来のことを考えて、大学院に行こうと思うようになった。大学院の受験では、受験日の異なる3つの大学院を受験した。2つは当時流行の素粒子理論、残りの1つは物性理論であった。素粒子関

係の2つは不合格になり、最後の岡山大を受けた。応募書類には物性理論と書いていたのだが、面接の一人の先生が「君はドイツ語は全く出来ていないが、ところで、理論と実験どちらを専攻するのかね？」と突然聞かれた。私はなぜか「実験でお願いします」と言ってしまった。入学して分かったのだが、そのとき質問したのが私の恩師となる山田宰先生であった。先生はその前年にフランスから帰国し岡山大に着任され、大学院生の募集が間に合わなかったので、理論分野の中で、院生を募集したとのことであった。この面接のときの瞬時の判断が、私の人生の大きな転換点となった。この山田先生との出会いが、私の研究生活の始まりである。それ以来、今日までの42年間について回想したいと思う。

2. 大学院からの研究 (1973-1984)

大学院の物性実験系に入学して、与えられたテーマは、当時の金属磁性における中心的課題であった「Invar問題」すなわち「磁気体積効果」に関するものであった。大学では、卒業研究でHe原子核の散乱断面積の計算をしていただけて、当時私が知っていた磁性に関する言葉としては、学部のように習った強磁性とか常磁性とかで、それ以上の磁性についての知識は無かった。この私の状況をご

存知だった山田先生は、大学院の講義では、磁性に関する初歩的な、今から考えると学部レベルの講義をしてくれた。研究室には学部生もおらず私のみだったので、先生の部屋で一对一での論文の輪講を行った。輪講とは言っても、私が説明し先生が注釈するというゼミであった。今から考えると、先生にとっては退屈で忍耐のいる作業だったろうと、自身が教える立場になってしみじみ思う。しかし、私にとってはこの一对一のゼミが、研究生活を始める上で大きな力になったと感じている。

Invarとは、C. E. Guillaume (1861-1938) が発見したFe-Ni合金 (35 at%Ni-65 at%Fe) のことである [1]. この合金の最大の特徴は、室温での線膨張率が $1.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と金属 (純Feや純Ni) に比べて約 1/10 小さいことである。このように温度が変化しても長さが変化しない、すなわちinvariableなので、Invarと命名された。熱膨張率の小さい材料は、温度による寸法変化を嫌う精密機械の素材として有用であり、幅広い分野への応用が期待された。Guillaumeは「Invar合金の発見とそれによる精密測定の開発」により、1920年にノーベル物理学賞を受賞した。またこの低熱膨張率は、Invar領域と言われるNi濃度35 at%あたりのfcc構造において現れる。Ni濃度が33at%以下では、低温で結晶構造が原子の拡散を伴わずにbccに変わる。これをmartensite変態というが、Invar合金はこのmartensite変態一歩手前の濃度領域に位置する。更にこの領域の磁化は、3d遷移金属合金が示すSlater-Pauling曲線から大きく外れ急激に減少する。これらInvar合金のもつ特異な性質を総称して、「Invar問題」と呼ばれる [2, 3].

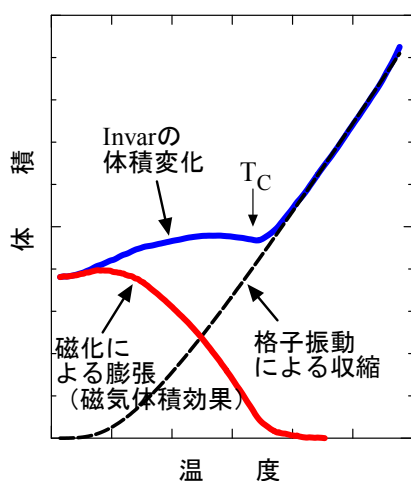


図 1. Invar 合金の熱膨張 (磁気体積効果) の模式図.

Invar合金の低熱膨張は、この合金の強磁性と深く関係している。図1に示すように、Curie温度 (T_c) 以上では、通常の金属と同様、Invar合金の体積は温度の下降につれて格子振動により減少する。しかし、 T_c 以下では体積変化が急激に少なくなる。これは、 T_c 以下で磁化することによる体積の膨張 (赤線) と通常の格子振動による体積の収縮 (黒破線) が打ち消しあって、全体としての体積変化 (青線) が少なくなるためであると現象論的には説明される。言い換えると、低熱膨張の本質は、磁化することによる体積膨張にあると言える。この磁化と体積の関係、すなわち磁気体積効果は、遍歴電子系の3d遷移金属合金の電子状態に関係した磁性における本質の問題を提起している。

私に与えられたテーマは、Fe-Ni Invar合金の磁化を精密に測定し、その特徴、特に磁気励起に関する特徴を明らかにすることであった。そのためには、磁化を高精度で測定する必要があったので、電磁石 (最大磁場1.69 T) に設置する引き抜き型の磁束計を作製することにした。この電磁石は、助教授の山寄比登志先生がESRに使用するため、磁場均一度 10^{-4} を有するものであった。磁束計の電子回路系は助手として来られた小野文久先生が担当し、検出コイル系は私の担当であった。図2に示すように、電磁石のポールピースの間隔は50 mmであった。そ

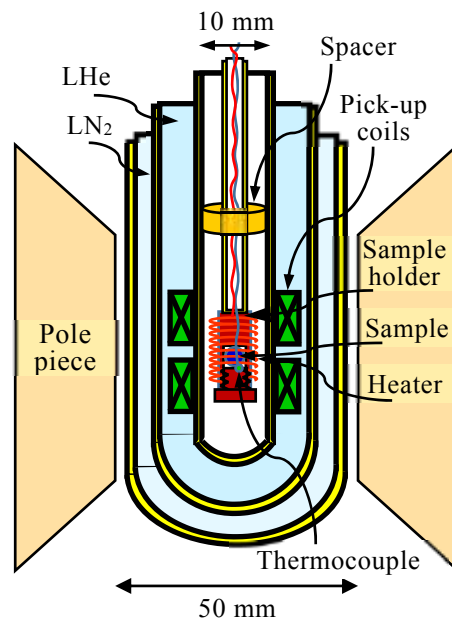


図 2. 電磁石のポールピースの間に設置したデュワー (液体ヘリウム、液体窒素) 内の検出コイルと試料の位置関係.

ここに試料を冷やすため、液体窒素用と液体ヘリウム用のデュワーを挿入する。引き抜き型磁束計は、試料を動かし電磁誘導で発生する電圧を検出する。その出力電圧を大きくするため、検出コイルは試料に近い位置に配置する必要がある。そこで内径25mmの液体ヘリウムデュワーと試料ホルダーを入れる外径12mmのパイレックスガラス管の間の狭い空間に検出コイルを置くことにした。もう一つ出力電圧を大きくするには、コイルの巻き数をできるだけ多くする必要がある。そのため、線材は確か0.07mmφのエナメル被覆銅線を使い、外径約10mm、厚さ約5mmの大きさに約5000巻きのコイルを、手動の巻線機で作製した。それを4個直列に接続し検出コイル系とした。この磁束計は、当時では最高の相対精度 5×10^{-5} (=1/20000) であった。

試料は、アルミナ製のタンマン管内で誘導コイルにより溶解し、その誘導コイルを上に移動することでタンマン管の底から結晶成長させる、いわゆるBridgman法で単結晶のFe-Ni合金 (Ni濃度34.2 at% - 100 at%) を作製した。これから約7mm角を切り出し、直径約5mm (誤差 2-3 μm) の球に成形した。球形にするのは、試料内に加わる内部磁場を均一にするためと、反磁場係数 (球の場合、cgs単位系で $4\pi/3$) を用いて印加磁場の絶対値から磁化の絶対値を正確に評価するためである。磁場の測定

には、NMRで較正したホール素子を用いた。

このようにして測定した磁化の温度変化のデータを、図3に示す [4]。小さい一点一点が測定点である。当時はまだPCはなく、測定系が完成した当初は、デジボルに表示した検出コイルの電圧 (磁化に比例) と熱電対の電圧 (温度に対応) を一点一点実験ノートに書き写していた。その後、研究室にきた4年生が中古のレジスターから取ったプリンターを改造し、デジボルの値を印字できるようになった。試料の温度は、ヒーターの出力で調整し、試料を下側の検出コイルの中心から上側の検出コイルの中心までの約10mmの間をステップモータにより移動させ、出力電圧を測定した。データの温度間隔が揃っていないのは、うっかりして測定のタイミングを逸したためである。測定は午前中から準備し、昼食後から始めて、4.2 Kから300 Kまでの測定が終了するのは、約20時間後の翌日の昼前であった。論文に投稿する図を作る場合も、まずグラフ用紙にデータを描き、その上に半透明紙を重ね、ロットリングという製図用ペンと定規を使い、一文字一文字、一点一点書いた。少しの間違えば修正ペンでの修正ができたが、大きな間違いでは再度書き直す必要があった。半透明紙に図3を描くのに、30分以上は掛かったと記憶している。

強磁性体の磁場 B 、温度 T での磁化 $M(B, T)$ は、スピン波理論によると、低温では、

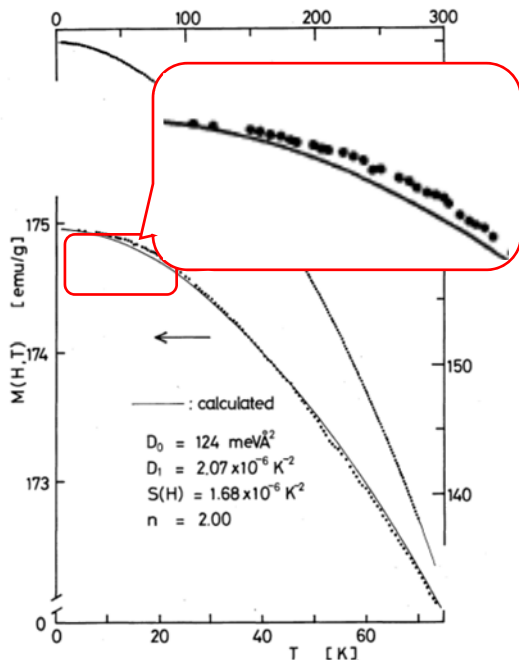


図3. 単結晶 35.4at%Ni-Fe Invar 合金の <100>方向の磁化の温度変化と拡大図。

$$M(B, T) = M(B, 0)$$

$$-\frac{g\mu_B}{\rho} \left\{ F(3/2, B_T) \left(\frac{k_B T}{4\pi D} \right)^{3/2} + 15\pi\beta F(5/2, B_T) \left(\frac{k_B T}{4\pi D} \right)^{5/2} + \dots \right\} \quad (1)$$

ただし、

$$\begin{cases} F(i, B_T) = \sum_{j=1}^{\infty} j^{-i} \exp(-jB_T) \\ B_T = g\mu_B B / k_B T \\ E_q = Dq^2(1 - \beta q^2) + g\mu_B B \\ D = D_0(1 - D_1 T^2 - D_2 T^{5/2}) \end{cases}$$

と表される [5]。ここで、 μ_B はBohr磁子数、 k_B は Boltzmann定数、 g は g 因子、 ρ は試料の密度、 E_q はスピン波のエネルギー、 D はスピン波スティフネス定数、 β はスピン波分散関係の4次の項の係数、 $F(i, B_T)$ はBose-Einstein積分関数である。 D は、遍歴電子の寄与による T^2 項とスピン波間の相互作用による $T^{5/2}$ 項からなる。

当時、Invar合金の磁化の温度変化をスピン波理論 ($T^{3/2}$ 項と高次の $T^{5/2}$ 項) に基づいて解析すると、磁化から導出したスピン波スティフニス係数 (D_M) が中性散乱から求めたスピン波スティフニス係数 (D_N) の約半分程度で一致しないことが指摘され、これも「Invarの特異な性質では」と議論になっていた。どこで、Fe-Ni Invar合金の磁化の温度変化が高次の項まで含んだスピン波理論で説明できないのであれば、1) スピン波以外の磁気励起が存在するのか、2) その磁気励起の温度依存性はどうか、を解明することを研究目的とした。

磁気励起を示す本質的物理量は、磁化そのものではなく、磁化の絶対零度からの減少分である。そこで、(1)式に代わって次の(2)式の表現を採用した。

$$\Delta m = \Delta m_{\perp} + \Delta m_{\parallel} \quad (2)$$

ただし、

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta m = -\{M(B, T) - M(B, 0)\} / M(B, 0) \\ \Delta m_{\perp} = \frac{g\mu_B}{\rho M(B, 0)} \left\{ \begin{array}{l} F(3/2, B_T) \left(\frac{k_B T}{4\pi D} \right)^{3/2} \\ + 15\pi\beta F(5/2, B_T) \left(\frac{k_B T}{4\pi D} \right)^{5/2} \end{array} \right\} \\ \Delta m_{\parallel} = S(B)T^n \end{array} \right.$$

ここで Δm_{\perp} がスピン波励起による寄与、 Δm_{\parallel} はスピン波励起以外の寄与である。その温度依存性を表すため、新しいパラメータ S, n を導入する。この新しい項が上記2)に対応する。

磁化の温度変化のデータを(2)式で表し、各パラメータを求めなければならない。そこで大型計算機を使って解析を行った。当時の計算機は、プログラム (Fortran) 1行毎に1枚のパンチカードに打ち込み、そのカードをカードリーダーで計算機に読み込ませるものであった。解析手順は、1) 各パラメータをある数値に設定し(2)式から磁化を計算する、2) 各温度に対して、この磁化の計算値と実測値から「重み付き2乗和」を求める、3) 各パラメータの数値を変えて、「重み付き2乗和の最小」を与えるパラメータの組を探すというものである。この手順は、単純なのでプログラムは簡単だが、計算量は多くなり、パラメータの設定値を誤ると「重み付き2乗和の最小」を探すのに、更に計算量が増える。またBose-Einstein積分関数も磁化の精度 5×10^{-5} に影響しない収束値まで級数を計算した。このプログラムを書くとき、計算機に特化した差分や収束の加速法などを学ぶ計算機数学という大学での授

業が非常に役立った。

(2)式に従ってInvar領域を含めたfcc Fe-Ni合金系の磁化の温度変化を解析すると、1) これまで言われていた磁化から求めた D_M と中性散乱からの D_N がほぼ一致 ($D_M \approx D_N$) すること、2) スピン波励起以外の Δm_{\parallel} が存在し、 $n=2.00 \pm 0.05$ となること、すなわち T^2 項の存在を見出した [4, 6-8]。3d遷移金属強磁性については、遍歴電子モデルと局在電子モデルのいずれで説明できるかの長い間の論争があった。遍歴電子モデルを代表するのが、Stonerモデル [9]であった。金属強磁性でも T_C 以上では磁化率の逆数が温度に比例するというCurie-Weiss則が成り立つ。しかし、Stonerモデルでは、Niなどの T_C より倍以上高い温度領域でないとCurie-Weiss則を説明できないという矛盾があった。またStonerモデルでは、スピン波励起を無視している点も問題であった。この遍歴電子モデルを発展させたのが spin fluctuation theory [10] で、当時の学会でも理論、実験面からの多くの議論があった。この理論によると、低温での磁化の温度変化は $T^{3/2}$ 項以外に T^2 項が存在するというので、Fe-Ni合金での T^2 項の理論的根拠が与えられた。ここで求めたFe-Ni合金の磁化のパラメータはデータブックに引用されている [11]。

3. イギリス留学 (1984-1985)

学位を取った後、山田先生から留学を薦められた。先生は長らくヨーロッパで研究生活をされていたので、ドイツやフランスに知り合いが多かった。しかし「英語圏の方が将来のためには良い」ということで、何か所かの大学に、先生の紹介状に私の手紙、履歴書と論文を添えて送った。2ヶ月程して、イギリス サザンプトン大の Lee 先生から「今のところ経済的援助はできないが、歓迎する」との返事を頂いた。それで「兎に角自費でも行く」と先生に話したところ、「100万円くらいなら、ポケットマネーで援助する」との有難い申し出があったが、それはお断りした。

成田を発ったのは1984年の4月であった。出発の1週間程前、Lee先生から「大学がもうすぐイースターの休みに入るので、イースターが明けてから来るように」との電報が届いた。しかし航空券を既に購入していたので、当初の予定通りに出発した。当時はヨーロッパへの北回り便は、アラスカのアンカレッジ空港に一旦降りて、給油するのが常であった。この間1時間程、手足を伸

ばし休憩をとった。早朝ロンドン ヒースロー空港に着いた。イギリス領事館で発行したビザと Lee 先生からの紹介状を入国審査官に提示し1年間の滞在許可を貰った。ヒースロー空港からバスでロンドン ウォーターloo 駅に向かう途中、車窓から遠くに点在する赤茶けたレンガ造りの家を眺めていると、イギリスに来たのだという実感が沸いてきた。列車でサザンプトンに着き、予約していた駅近くの B&B (Bed and Breakfast) に入ったのは、昼過ぎであった。それからの1週間程は、外国人登録の手続きで警察署に行ったり、市内を見学して回ったりした。サザンプトンは、イギリス南部の港町である。ここは、タイタニック号 (1912年4月14日深夜、ニューヨークに向けての処女航海中、氷山に衝突して沈没した) が出航した港でもある。当時の事故の様子を展示した記念館がある。市内中心部には、昔の城壁の一部が残っている。古い建物も多く、チューダー様式の500年前の建物で営業しているパブもあった。

イースターの休みが明けて、Lee 先生の初めてのお会いしたが、多分そのときの私の話しぶりがたどたどしいと思われたのだろうが、数日後、Lee 先生から大学の語学センター (留学生に英語を教える施設) を紹介された。それ以後、週1回程度通っていたが、研究が忙しくなり半年後くらいからは通わなくなった。もっと熱心に通ってればと今になって思う。

Lee 研究室では、希土類金属合金系の研究を行っており、単結晶の金属間化合物や希土類-遷移金属アモルファス合金を取り扱っていた。イギリスに来る少し前にアモルファス Fe-B Invar 合金の磁化も測っていたので、アモルファス Gd-TM 系を研究の対象とした。5Tの超伝導マグネットと磁気天秤からなる PC 制御の磁化測定装置をオーストラリア出身の研究者 Chris が開発していた。Chris に取り扱い方を一から教わった。原材料を溶かすアーク炉、アモルファスリボン作製の単ロール装置の使い方は、イラクからきていた大学院生に教わった。PC 制御の自動測定なので試料のセットと測定条件の入力だけで、日本での測定に比べれば雲泥の差であった。1984年9月頃には研究室に新しい研究員の Sue が着任した。Sue はその前年にリバプール大で学位を取り、今はハッダースフィールド大の教授になっている。

イギリスの大学は、学部3年、大学院博士課程3年で、最短24歳で学位が取れる。当時の物理学科の規模は、学部生1学年80名、博士課程の学生は30-40名、講師以上の教員30名程度、私のよう

な研究員が20-30名で、その内教授は5名であった。その他に技術スタッフ5名と事務スタッフ (通常は教授の秘書) が5-6名であった。午前10-11時と午後3-4時の間は、建物4階のホールでのティータイムがあり、費用は二ヶ月に5ポンド (1984年は1ポンド \approx 315円程度) であった。この時間にはお茶のおばさんが来て、カウンターでカップを渡すと紅茶のサービスがある。紅茶と言っても、日本のように高級なものではなく、かなり濃いので私はカップに紅茶半分お湯半分を入れ、ミルクを注いで飲んでた。一度 Chris に「日本には紅茶にレモンを入れて飲むが」と聞くと、「それは高級な紅茶で、イギリスで普通飲まれているものは、ミルクをたっぷり入れないと飲めない」と言っていた。お昼は大学のスタッフクラブ (ここには学部生は入れない)、学生食堂、実験で昼の時間が過ぎたときは、近くのバブで食べていた。スタッフクラブではラガービールやサイダー (発泡性のリンゴ酒) も飲めた。私はアルコールに弱いので、Chris や Sue と飲むときは、シャンディ (ビールをジンジャーエールで割った飲み物) を頼んでいた。宿舎は大学の紹介所で選んだ、大学から歩いて20分程にあるキリスト教会の組織が運営する B&B であった。ここには女主人の Lavinia (女主人と言っても、若い未婚の女性で、その年の暮れには、彼女の結婚式があり、招待してくれた。そして次にきた女主人も、金髪の未婚の女性であった) がいて、食事の世話などをしてくれた。金曜日の夕食は、決まって Fish & Chips に豆を添えたもので、ピネガーかトマトケチャップをかけて食べた。これはキリストを偲んでの風習とのことであった。日曜日は、お昼に豪華なディナーで、夕食はサンドイッチと紅茶のいわゆるサパーであった。デザートには、Lavinia が焼いたぎっしり詰まったボリュームのあるケーキが出た。イギリスの食事は不味いと言われる。しかし、ローストビーフ、羊、ウサギ、カモなどの肉料理、キドニーパイ、フィッシュパイやソーセージパイなどのパイ料理、ヨークシャーピング、オニオンリング (玉ねぎの輪切りに衣を付けて炒めたもの、玉ねぎのてんぷら)、ベイクドビーンズ (大豆をトマトソースで煮たもので、必ずといっていいほど添えられる缶詰もの) など、どれも私の口にはよく合った。ただひとつライスピング (米をミルクと砂糖で煮た、どろりとした食感のデザート) だけは、最初は甘ったるくてあまり口に合わなかったが、食べるうちにおいしく感じるようになった。舌がイギリス料理に騙されたのかもしれない。

クリスマス近くになり, Chris や Sue とスタッフクラブのレストランで食べたクリスマスディナーは, 特においしかった. クリスマス休暇には B&B の Lavinia も実家へ帰るので, B&B は閉じられた. その間は, 大学の寮に滞在することにした. 数ヶ所に点在する大学の寮群のひとつ, 4 階建ての建物が数棟ある内の 4 階の一室を割り当てられた. 1 週間程の滞在に必要な衣類などとテレビ, フライパンなどを持って行った. その階に 50 室くらいあるが, イギリスの学生も郷里に帰るので, 留学生が数名いるのみで, がらんと静かであった. また Lavinia がクリスマス休暇中一人で過ごすのを心配して知り合いの家族を紹介し, クリスマスの日にその家庭を訪問するよう手筈を整えてくれた. ところが, クリスマス前日から風邪を引き, 当日朝断りの電話を入れた. イギリスの家庭のクリスマスディナーの機会を逸してしまい, 残念に思う.

このとき測定したアモルファス $Gd_{68}Cu_{32}$ の磁化を(2)式に従って解析すると, Invar では存在したスピン波以外の寄与 T^2 項が無く, 更にスピン波の高次の項も存在せず, かつ D の温度依存性も無い, 最も簡単なスピン波の第 1 項のみで表されることが分かった [12]. これは, アモルファス $Gd_{68}Cu_{32}$ の磁化が Gd に局在した $4f$ 電子のみに起因することを意味する. その磁化の温度依存性を示すために, スピン波の第 1 項の $T^{3/2}$ に対して図 4 のようにプロットすると, 直線を示す傾き ($D^{3/2}$ に比例) が磁場の増加に従って減少している. これは, 磁場によって D が増加することを表しているように見える. 当時, アモルファス遷移金属合金の磁化から求めた D_M が磁場とともに増加するという実験 [13-15] とそれを説明する理論 [16] が発表され, この現象は「アモルファス特有の性質ではないか」と言われていた. しかしこれは, Bose-Einstein 積分関数 (この関数は, 特に低温で磁場の寄与が大きくなる) の磁場依存性を無視した結果である. 図 5 のようにこの関数を考慮し $T^{3/2}$ との積に対して描くと, 1 T から 7 T までの磁場での磁化の温度変化が平行な直線上に並ぶ. これは, アモルファス合金においても, D は磁場により変化しないことを示し, これまでの解釈が間違いであったということになる.

イギリスに入国したときは 1 年間の滞在を予定していたが, Lee 先生の計らいで, 翌年 10 月までの 1 年半研究員としての大学からの許可が下りた. 翌年に入ってからビザ延長のため, サザンプトン港の税関に行くと, 「パスポートと書類を内務省に

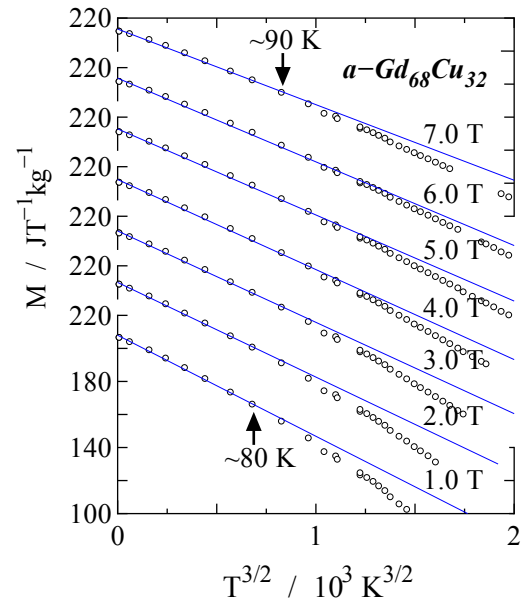


図 4. アモルファス $Gd_{68}Cu_{32}$ 合金の磁化の $T^{3/2}$ 依存性.

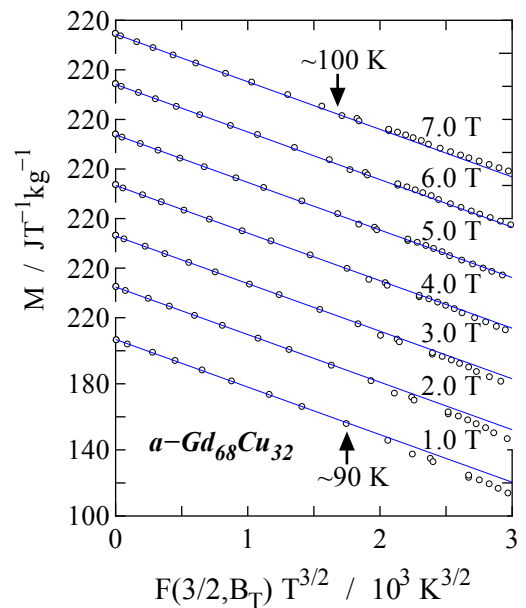


図 5. アモルファス $Gd_{68}Cu_{32}$ 合金の磁化の $F(3/2, B_T)T^{3/2}$ 依存性.

送るので, 2 ヶ月程度係る」とのことであった. 4 月のある日 B&B へ帰ると Lavinia から「明日警察に行くように, ビザのことだから安心して」と告げられた. 警察では, 外国人登録の延長ためと, パスポートの提示を求められた. 「パスポートは内

務省に送ったままでまだ手元にない」と伝えると、内務省に問い合わせた後「警察と内務省の連絡が不備で面倒を掛けた」との説明を受け、手続きは無事終了した。担当の方は、親切で丁寧な対応であった。しかしその後1ヶ月しても、パスポートは戻ってこなかった。そこで、夏休みにフランスへ行くかもしれないのでパスポートを送り返すよう内務省に手紙を書いた。すると1週間程で、半年間の延長許可のパスポートが送り返されてきた。当時イギリスでは北アイルランドのイギリスからの分離独立を目指すIRAによる爆弾テロがイギリス本土でも頻発していた。そのこととも関係するのかもしれないが、ビザ延長に4ヶ月間も係ったのは不思議であった。

1985年4月1日、4階ホールの掲示板に「Lee先生退職」と張り出された。誰もがエイプリルフールの悪戯と思っていたが事実で、「後進に席を譲る」ということで皆驚いた。その後研究室の2人のReader(准教授, イギリスの大学のポストは, Professor, Reader, Senior Lecturer, Lecturerの順)の教授職の審査があり, Brianが教授に昇進した。もう一人の候補者は, 直後にPolytechnic(現在は, 大学として再編されている)に移って行ったが, この出来事では何か厳しい世界を見せつけられたように感じた。その後も, Lee先生はパートタイムで大学に来られていた。

イギリスは紳士と泥棒の国と言われるが, 1年半の間には, 大学の駐輪場にチェーンキーを掛けて置いていた自転車が盗まれるという嫌な事もあった。しかし, B&BでLaviniaが開いてくれた私の誕生日パーティ, Lee先生や研究室の人達と行ったバーミンガムでの会議, 毎年夏休み研究室を訪れるスペインサラゴサ大教授のAugustin家族との夕食, 研究室にアメリカウエストバージニア大からサバティカルで来ていたArtとBarbara夫婦と行ったウインチェスター教会のクリスマスミサなど, 多くの友人に出会えた楽しいものであった。1985年10月ヨーロッパ便でロンドンからアムステルダムへ, アムステルダムからはイギリス行きのときのようにアラスカ経由ではなく, 成田への直行便で帰国した。

4. 教養部(1988-1995)

イギリスから帰国し, 岡山大の研究室に行くと山田先生が入院していることを聞かされた。病室にお見舞いに行くと, 留学の感想を尋ねられた。

「行って大変よかった」と伝えると, うれしそうにしておられた。そのときは直ぐに退院されたのだが, その2年後お亡くなりになられた。

その数か月後の公募に応募し, 鳥取大教養部物理学教室から内定の電話があったのは, 1987年の暮れであった。年末の休みに鳥取大に打ち合わせのため訪れ, 逢坂豪先生と初めてお会いした。そのときは, 教養部物理学教室の状況, 予算や教育関係全般の説明を受けた。1988年3月末に鳥取に引越してきたとき, 大学の白浜宿舎を予約してくれていた。その部屋はしばらく誰も居住していなかったようで, 蜘蛛の巣が張り畳も傷んでいた。これではと思いつぐに民間のアパートを借り入居した。宿舎は1ヶ月借りたことになるので, その支払いに会計係に行くと, 1ヶ月で出た人は初めてだと驚かれた。前期が終了した頃, 石井晃先生がロンドン大から着任した。その後大内伊助先生が帝人から着任し, 物理学教室は4人体制となった。鳥取大に着任して暫くした頃, 逢坂先生に教育学部の橋本隆先生, 山岸正明先生, 安藤由和先生を紹介された。安藤先生は希土類化合物の磁性を研究されており, 私の研究とも近く, それ以後, X線回折装置やアーク炉などをお借りするなど主に私の方がお世話になるのだが, 懇意にしている。教養部では教育として, 半期に物理学の講義2コマと週3日午後にある物理学実験を担当した。

着任した当初は, イギリスで作製していた希土類アモルファス合金 $Gd_{65}Co_{35}$, $Gd_{67}Ni_{33}$ などの磁化の研究を始めた [17-19]。その磁化の解析から, これらの物質には磁気体積効果(低温での熱膨張の異常や強制体積磁歪)があるのではと思ひ, 学会でお会いした愛媛大の丹下初夫先生に, 熱膨張と強制体積磁歪の測定をお願いした。その結果, $Gd_{65}Co_{35}$, $Gd_{67}Ni_{33}$ とも, かなり大きな磁気体積効果が観測された。これはCoやNiの3d遍歴電子による磁気モーメントに起因することが判明した [20, 21]。これらの希土類アモルファス合金とこれまで研究してきた結晶質Fe-Ni Invar合金を含めた磁化について, 現象論的な局所磁化モデルを提唱した [19]。図6に模式図を示す。絶対零度0 K, 磁場 B 中での局所磁化 $M_L(B, 0)$ は, +スピンバンドと-スピンバンドの電子の差から決まる。有限温度 T での局所磁化 $M_L(B, T)$ は, バンド電子の差による「大きさ」の揺らぎ, すなわち縦揺らぎ $\Delta m_{||}$ (T^2 項) により $M_L(B, 0)$ から減少する。更に, その局所磁化 $M_L(B, T)$ の「向き」の揺らぎ, すなわち横揺らぎ Δm_{\perp} ($T^{3/2}$, $T^{5/2}$ 項) により減少し,

磁化 $M(B,T)$ として観測される。縦揺らぎは、Fermi-Dirac 統計に従う $3d$ 遍歴電子に起因する。他方、横揺らぎは、Bose-Einstein 統計に従う magnon の寄与である。これまで磁気体積効果は、磁気的体積が磁化 $M(B,T)$ の 2 乗に比例するとされていたが、これでは実験事実を説明できていなかった。そこで局所磁化モデルを基に、磁気的体積が $M_L(B,T)$ の 2 乗に依存するというモデルを提唱し、その有効性を議論した [20-23].

イギリスへ行く前の 1982 年に岡山大の前田裕宜先生が、この年完成した放射光施設 PF (Photon Factory, 当時は高エネルギー研究所, 現在の高エネルギー加速器研究機構) の放射光を使った XAFS (X-ray Absorption Fine Structure, X 線吸収微細構造) の勉強会 (関西 XAFS 研究会, 現在は日本 XAFS 研究会に統合) を立ち上げた。それに参加し、少しは XAFS の勉強を始めていた。これまで取り扱ったアモルファス物質の磁性は、構造と深く係っている。そこで鳥取大に着任して新しく何の研究をするかを考えたとき、長距離秩序を持たないアモルファス相の局所構造を知る有効な手段である XAFS を使っての構造研究を本格的に始めることにした。測定は PF での前田先生の実験に同行して一から教わっていたので、一人でどう

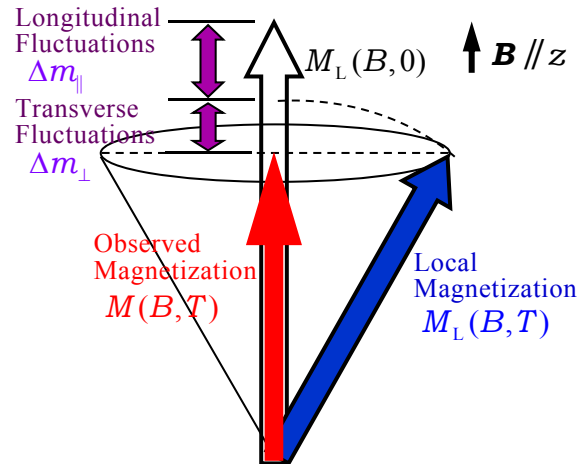


図 6. 局所磁化モデルの模式図。
局所磁化の大きさ (縦揺らぎ) と向き (横揺らぎ) が変化する。

にかできるようになっていたが、解析手法については全くの素人であった。そこで鳥取大に着任した 1988 年の夏休みに前田先生にお願いして 1 週間ほど岡山に滞在し、一から手解きを受けた。夜は岡山大の宿舎に泊まったが、毎晩夕食は先生の

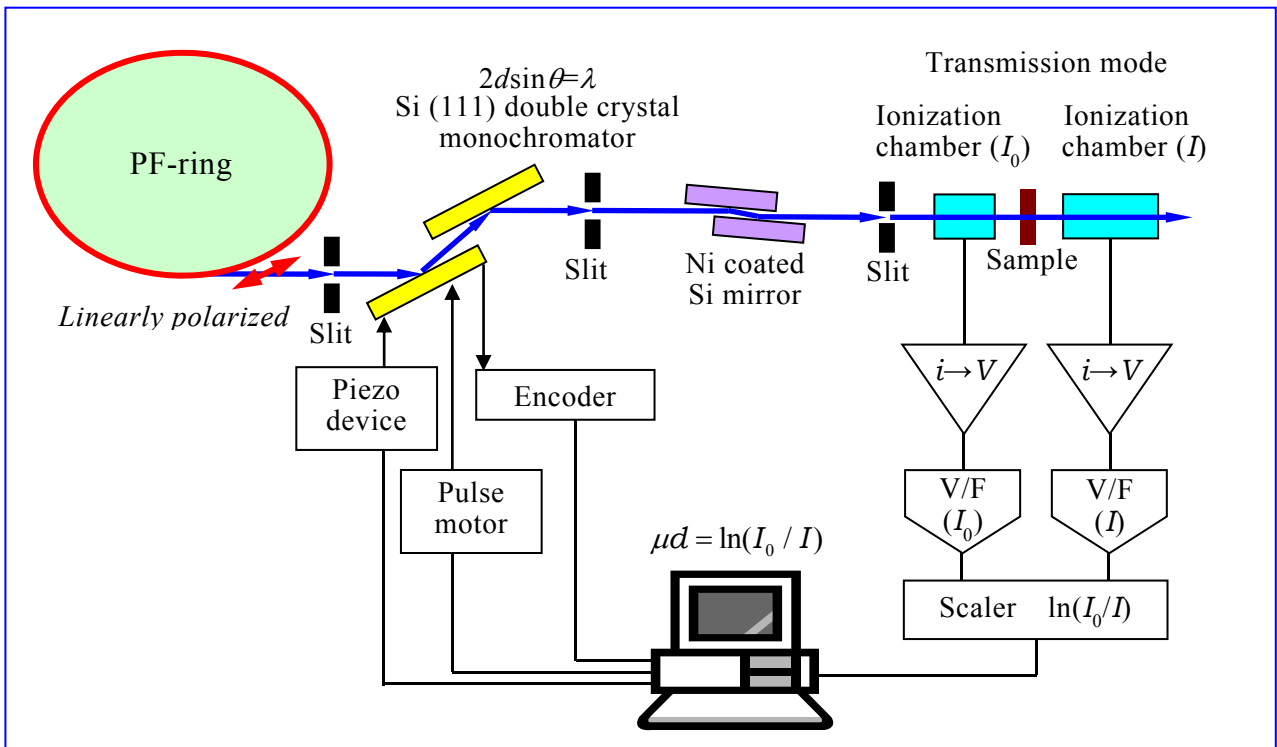


図 7. XAFS 測定系の概略.

お宅で奥様の手料理をご馳走になった。この頃 PF に課題申請をしていたが、当初マシンタイムは配分されなかった。ところが、翌年の1月末に PF の XAFS ビームライン担当の野村昌治先生から電話があり、「6時間ならマシンタイムが空くが実験する意思はあるか」との幸運な申し出があった。即答で実験の希望を伝え、2月初めに私自身の初めての実験が実現した。当時は智頭急行もなく、急行「砂丘」で3時間程かけて岡山へ、新幹線で東京、東京からバスでつくば市と、鳥取を朝出て夕方に PF に着くという行程であった（当時も飛行機という選択肢はあったが、飛行機を利用した場合 PF から旅費が支給されなかった）。今は飛行機を利用して、当時の半分程の5時間弱で行くことができるようになった。

教養部では研究室に学生がいないので、安藤先生達の計らいで教育学部の学生を何回かは PF の実験に連れて行ったが、それ以外は大内先生と二人での実験だった。PF では土曜日の夜から日曜日にかけて食堂が閉まるので、PF 外に食べに行くかなければならなかった。そのため大内先生は横浜の家から車で来てくれた。時間が合うときは、東京駅で拾ってもらい、また帰りも東京まで送って頂いた。大内先生ご夫婦とは、1992年の北京での国際会議にも同行させて頂き、今では懐かしい思い出である。

1991年9月にはスコットランドのエディンバラで3年に1度の磁気国際会議が開催された。その機会を利用して、8-9月の2ヶ月間、再度 サザンプトン大の Brian の研究室に滞在し、Lee 先生とも再会できた。実験室も装置が配置換えされ、新しく 10 T の VSM が導入されていた。会議の間は、磁化測定やアモルファスリボンの作製を行い、慌ただしいが楽しい夏休みであった。

図7は、XAFS測定系の概略である[24]。蓄積リングから出てくる放射光は、周回面内に直線偏光した連続エネルギーをもつ電磁波である。この光を2結晶モノクロメーターで単色化する。ただし、例えば Si(111)反射を使って単色化する場合、Bragg の式 $2d\sin\theta=\lambda$ （ここで、 d は結晶面間隔、 θ は Bragg 角、 λ は反射光の波長）に従うと、 $\lambda/3$ の3次光も(333)反射によって同じ角度でモノクロメーターを通過する。この高次光は、XAFS 信号のノイズの原因になる。この高次光を除去するため、次の2つの方法がある。Si(111)反射に比べて Si(333)反射の全反射幅は1桁小さいので、モノクロメーターの2つの結晶を平行な状態から少しずらす(detune)ことで、1次光に比べ3次光の強度

を低減できる。もう一つは、表面を Ni または Rh で被覆した全反射ミラーを用いる方法である。このミラーには、上下方向にビームを集光する役割もある。光の経路の途中にはスリットを配置し、光を整形する。最終的にサイズ 1x1 mm 程度の単色化された X 線を、試料に照射する。このとき試料前後の X 線の強度 (I_0, I) をイオンチェンバーで計測し、試料の X 線吸収量 $\ln(I_0/I)$ を検出する。

図8のように XAFS は、電子を空軌道に励起することで電子状態を観測する XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) と、原子を飛び出した電子波の干渉を利用し 6 Å 程度までの局所構造を計測する EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) に分類される。図9は、図8の酸

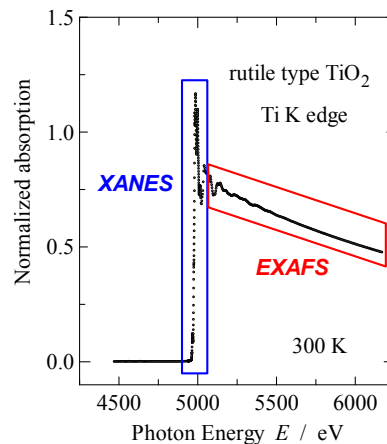


図8. 酸化物 TiO_2 の Ti K 吸収端での XAFS スペクトル。

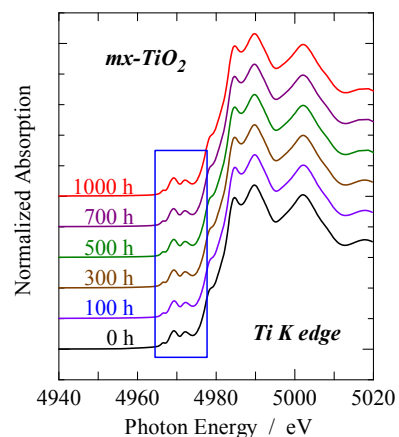


図9. 酸化物 TiO_2 の Ti K 吸収端での XANES スペクトルのミリングによる変化。

化物 TiO_2 をミリングしたときの Ti K 端近傍の XANES スペクトルを示している。この図の四角の部分拡大したのが、図 10 である。これを、次の (3) 式に従って分離した。

$$\mu(E) = \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \left(\frac{E - E_c}{\Gamma/2} \right) \right] + \sum_i I_i \exp \left\{ -\frac{2(E - E_i)^2}{W_i^2} \right\} \quad (3)$$

右辺の第 1, 第 2 項は $1s$ から連続帯への遷移 (エネルギー差 E_c) を表す (赤色のベースライン)。ここで、 Γ は内殻にできるホールの寿命、 W は Gauss 関数の半値幅である。図 10 に示すように、4 つの成分 A_1, A_2, A_3 と B に分離できる。 A_1, A_2, A_3 は $1s$ から $3d$ 軌道への遷移を示し、各々 t_{2g} 状態への 4 重極遷移、 $3d-4p$ 混成状態への双極子遷移、 e_g 状態への 4 重極遷移に対応する。B は $4p-4s$ 状態への双極子遷移である [25, 26]。このように、ミリングによる各電子状態の特徴を検出した [27]。この TiO_2 の例は、酸化物でもミリングによって状態が変化することを示している。また Ti-O 原子間距離のミリングによる増加も観測している。

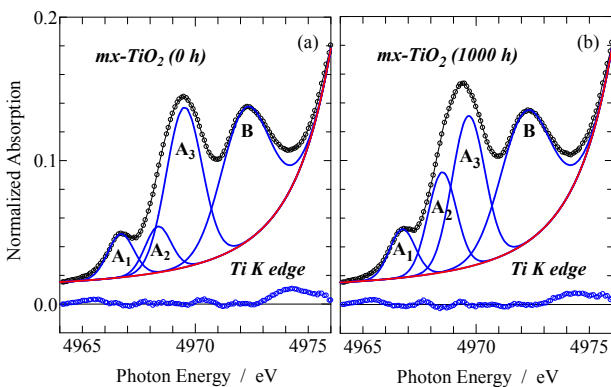


図 10. 酸化物 TiO_2 の Ti K 吸収端の XANES スペクトル。

(a) ミリング前と (b) 1000 h のミリング後のピーク A_2 と A_3 の違いが、顕著に表れている。

5. 工学部 (工学研究科) (1995-2015)

1995 年には教養部が改組され、工学部電気電子工学科に大内先生と共に移籍し、量子物性工学研

究室を立ち上げた。逢坂先生と石井先生は新しくできた応用数理工学科に移った。工学部では教養部のときより講義と学生実験に取られる時間は減ったが、その代わり学科での役割や委員会に割く時間が増えた。大内先生は電気電子に移って 2 年後の 1997 年 3 月に退職され、その後徳島文理大に移られた。それから、先生の専門である PET (polyethylene terephthalate) や PEN (polyethylene naphthalate) の真空紫外光実験で岡崎市の分子科学研究所 UVSOR には、お手伝いのため一緒した。UVSOR には 10 数回はお世話になったが、大内先生が徳島文理大を退職されてからは行かなくなった。2003 年からは、市野邦男先生と共に電子材料工学研究室を担当した。

電気電子工学科は、他に先駆けて教育改革を行ってきた。それを実施するため、2000 年に教育改革委員会 (当初の名称は、教育システム検討委員会であった) が組織された。その一環として、2003 年度に JABEE に申請することが決まった。JABEE 認定学科になるためには、自己点検書の作成と実地審査を経なければならなかった。その自己点検書の作成は、委員長の大北先生と作業部会の岸田先生、伊藤先生と私に当てられ、4 月から作業に取り掛かった。これまで学科で行ってきた教育全般の資料集めや自己点検書の作成のために、4 階の教員室 2 つを JABEE 作業専用を使用した。当時はまだ研究室が共通教育棟にあったので、講義以外の時間は、午前午後とも 4 階に詰めて、7 月の完成までの 3 ヶ月間、日中研究は中断して作業を行った。学科の全員が協力して 10 月の実地審査を乗り越え、JABEE 認定学科となった。2 年後の中間審査を経て、2008 年には次の継続審査を受けた。このときは委員長として、自己点検書の作成や実地審査の全般を受け持った。この一連の教育改革の取り組みを通して、私自身も「教えること」への向き合い方や大切さを学んだように思う。

工学部に所属してからは学生の研究指導も兼ねて、教養部のときに特定研究予算で購入していたミリング装置を本格的に使って、構造相変態の研究を始めることにした。対象とする物質としては、酸化物よりもミリングの効果の顕著な金属粉末を用いた。代表的なミリング装置には、「コーヒークップ型」、「餅つき型」と「揺りかご型」がある。購入していたのは、図 11 に示す「揺りかご型」の装置である。この装置の特徴は、雰囲気下でのミリングができ、また水冷することで機械的衝撃による発熱を抑えられるので、連続運転が可能なことである。

この装置を使い、ZrとNiの金属粉末（1:1の原子比）をステンレスボール（直径約10mm）とともにステンレス製の容器に入れ、Ar雰囲気中でミリングを行った[28]。図12は、そのZrNiのX線回折パターンである。ミリングが進むにつれて、各ピークの強度は減少し、半値幅は大きくなる。これは、ミリングにより試料粉末の結晶子サイズが減少していることを示している。50h以上では約40°あたりのブロードなピークのみで、アモルファス相に変態したと考えられる。このときメイン反射であるNi(111)とZr(101)の強度のミリング時間依存性は、図13のようになる。実線のように、時間に対する対数関数で表現できる。これは、

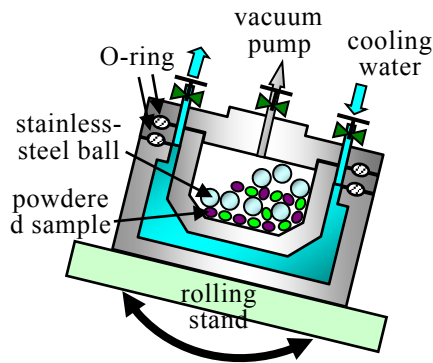


図11. ミリング装置（揺りかご型）の概略。容器内にボールと金属粉末を入れ、容器台を左右に揺らす。

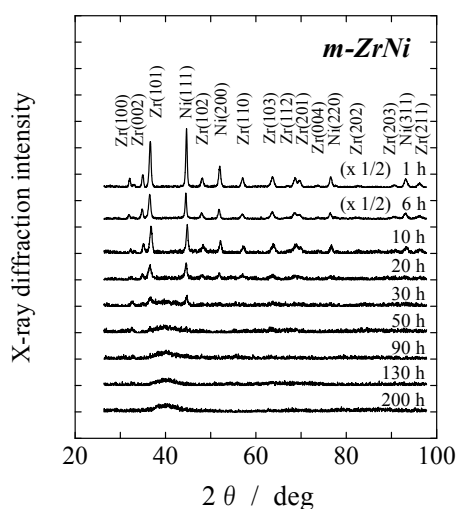


図12. 金属粉末ZrNiのミリング時間に対するX線回折パターン。

ミリングにより原子の相互拡散において、ランダムな値のエネルギー障壁を越えてアモルファス相に変態するためであると考えられる。図14には、ミリング時間130hでのZrNi金属粉末の写真を示す。平均粒径約20μmとなっている。この試料の合金化の過程を調べるために、EXAFSを測定した。重み付きのEXAFSシグナル $k^3\chi(k)$ は、次の(4)式で表される。

$$k^3\chi(k) = \sum_j A_j(k) \sin[2kR_j + \delta_j(k)] \quad (4)$$

ただし

$$A_j(k) = \frac{N_j k^2}{R_j^2} |f_j(k, \pi)| \exp[-2\{\sigma_j^2 k^2 + R_j / \lambda(k)\}]$$

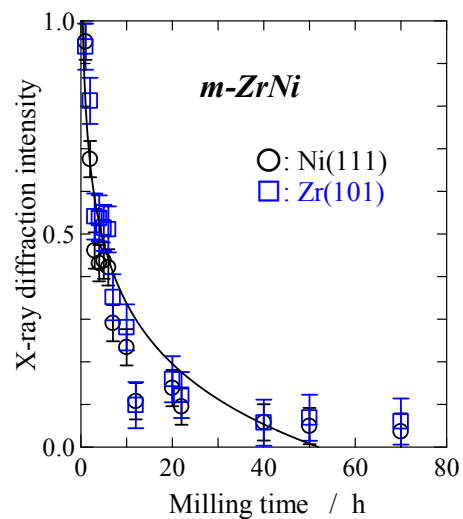


図13. ZrNiのミリング時間に対するZrとNiのメイン反射Ni(111)とZr(101)の強度。実線は時間の対数関数を表す。

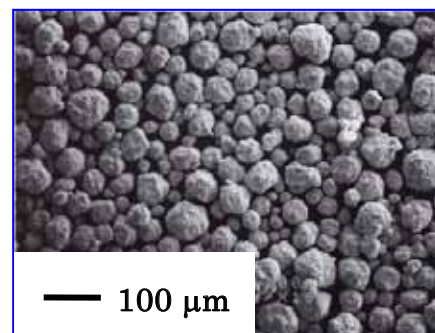


図14. 130hのミリング後のZrNi粉末。平均粒径は約20μmとなる。

ここで、 k は波数ベクトルを表す。 N_j は j 番目の原子の配位数、 R_j は X 線吸収原子と j 番目の原子間の平均距離、 σ_j は j 番目の原子の Debye-Waller 因子である。 これらをパラメータとして求めるとき、 j 番目の原子の後方散乱振幅 $f_j(k, \pi)$ 、 光電子の平均自由行程 $\lambda(k)$ 、 j 番目の原子の位相シフト $\delta_j(k)$ は、 理論プログラム FEFF 8.4 [29] の計算値を用いる。 N_j は $\pm 10\%$ 程度、 R_j は $\pm(0.005-0.010)$ Å の精度で決定できる。 (4)式を Fourier 変換して、 次の動径構造関数 $\Phi(R)$ が得られる。

$$\begin{aligned} \Phi(R) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} W(k) k^3 \chi(k) \exp[-i2kR] dk \\ &= \text{Re}[\Phi(R)] + i \text{Im}[\Phi(R)] \\ |\Phi(R)| &= \sqrt{\{\text{Re}[\Phi(R)]\}^2 + \{\text{Im}[\Phi(R)]\}^2} \end{aligned} \quad (5)$$

ここで、 $W(k)$ は Hanning 窓関数で、 有限の k の範囲 ($k_{\min} \sim k_{\max}$) で Fourier 変換を打ち切る影響を低減している。 図 15 は、 メカニカルミリングした ZrNi の Zr K 吸収端での $\Phi(R)$ で、 Zr 原子周りの様子を示している。 ミリング前には、 Zr 原子の周りの 3.2 Å の位置に Zr 原子のみがある(ただし、 原子間の位相シフトを考慮していないので、 図の横軸は実際の距離とは多少異なる)。 ミリング時間 40 h 後は、 2.5 Å の位置に新たなピークが現れる。 これは Zr-Zr 原子間距離よりも近い位置に Zr-Ni 結合ができたことを示し、 Zr と Ni の混合粉末間で原子の拡散により、 合金化したことを表してい

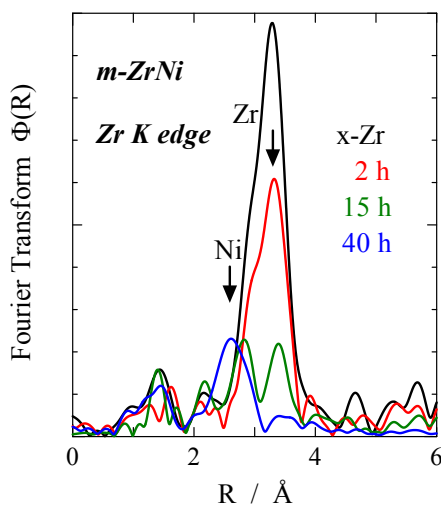


図 15. メカニカルミリングした ZrNi の Zr K 吸収端での動径構造関数。

る。 このように、 EXAFS は 6 Å 程度までの局所構造を知る有力な測定技術である。

工学部に所属してからの 10 年余りは、 一部放射光による XMCD (X-ray Magnetic Circular Dichroism, X 線磁気円二色性) の磁性研究も行っていたが [30]、 相変態についての構造的研究が中心であった。 暫く遠ざかっていた磁性の研究に再度戻る転機は、 最近盛んになったスピントロニクスの一分野としての希薄磁性半導体の研究に出会えたからである [31]。 この希薄磁性半導体は、 強磁性と半導体の両方の特性をもち、 磁気メモリーなどのデバイスへの応用が期待される物質である。 その強磁性は、 実用上室温以上で実現する必要があるが、 遷移金属を添加した酸化物が室温以上の T_c をもつことが発見され、 希薄磁性半導体として有力な候補となっている [32]。 しかし、 この希薄磁性半導体酸化物での室温強磁性の発現機構は、 未解決の問題として残されている。 この強磁性の発生には、 1) 構成原子が磁気モーメントを持つ、 2) その磁気モーメントが強磁性的に結合するという 2 つの要素が不可欠である。 1) の磁気モーメントは遷移金属を添加することで達成できる。 一方、 2) の磁気モーメント間の強磁性的結合を保持するためには、 n 型半導体の場合、 結合を媒介する半導体中のキャリアとしての電子とその電子を適当な範囲に捕捉するための酸素空孔が必要となる [33]。 しかし、 これまで、 その酸素空孔の存在を直接観測した例は無かった。 そこで、 その酸素空孔を XAFS で観測することを目指して研究を

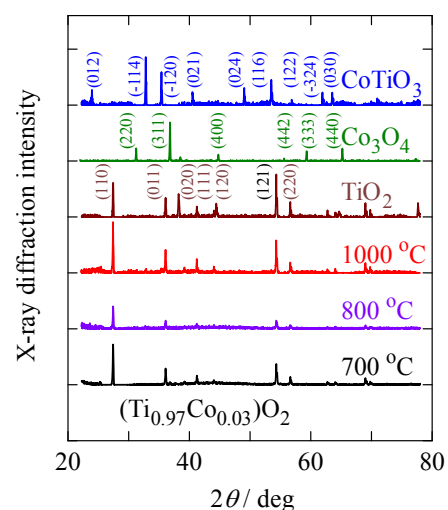


図 16. $(\text{Ti}_{0.97}\text{Co}_{0.03})\text{O}_2$ の各焼成温度での実験室系の X 線回折パターン。

始めた [34]. 母体酸化物としては, 多くの先行研究がある rutile 型の TiO_2 (空間群 $\text{P}42/\text{mnm}$) を用いることにした. 添加遷移金属元素としては Co を採用し, 金属元素クラスターの生成を避けるため, 原材料として酸化物 Co_3O_4 を用いた. これらをミリング混合し, 固相反応法で $(\text{Ti}_{0.97}\text{Co}_{0.03})\text{O}_2$ を作製した. 図 16 には, この試料に回転対陰極 X 線源 (50 kV, 300 mA) からの $\text{Cu K}\alpha$ 線を照射したときの粉末 X 線回折パターンを示す. この図からは, 焼成温度 700 °C, 800 °C と 1000 °C のいずれでも

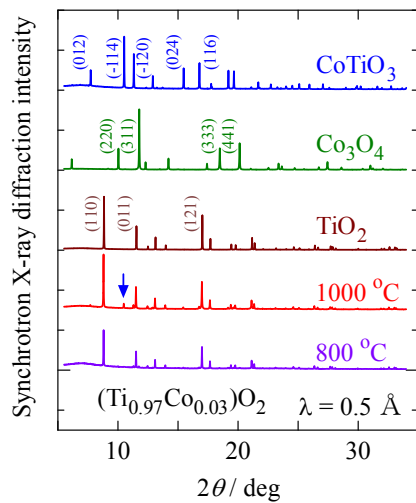


図 17. $(\text{Ti}_{0.97}\text{Co}_{0.03})\text{O}_2$ の各焼成温度での放射光 X 線回折パターン.

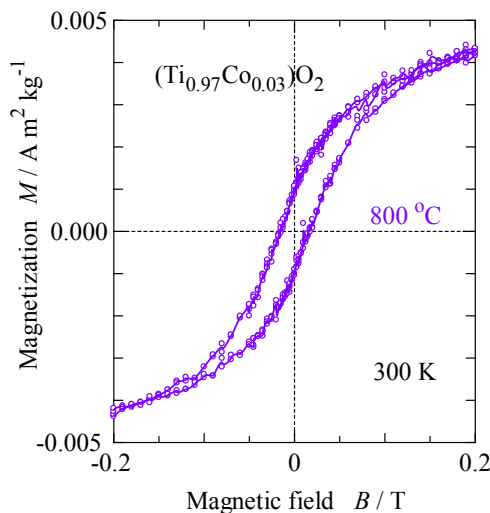


図 18. $(\text{Ti}_{0.97}\text{Co}_{0.03})\text{O}_2$ の室温での磁化曲線. 強磁性の特徴であるヒステリシスが観測される.

rutile 構造単相の試料ができていているように見える. しかし SPring-8 での放射光 (波長 $\lambda=0.5 \text{ \AA}$) を使った粉末 X 線回折で測定すると, 図 17 に示すように, 焼成温度 1000 °C のパターンの矢印の角度に, ilmenite 構造をもつ CoTiO_3 (空間群 $\text{R}-3$) のメインピーク (-114) が現れている. 従って, 一部 ilmenite 相が析出し rutile 単相ではないと判明した. 一方, 焼成温度 800 °C の試料は, rutile 単相と断定できる. 図 18 は, 焼成温度 800 °C の試料の 300 K での磁化曲線である. ヒステリシスが観測されることから, 強磁性と確認できる. 図 19 は, この試料の Ti K 端での動径構造関数である. 第 1, 第 2, 第 3 ピークは, 各々 Ti 原子周りの第 1 近接の O 原子, 第 1, 第 2 近接の Ti 原子を示す. ピー

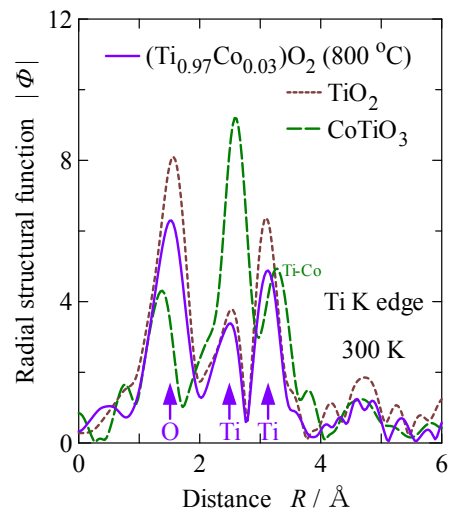


図 19. $(\text{Ti}_{0.97}\text{Co}_{0.03})\text{O}_2$ の Ti K 端の動径構造関数.

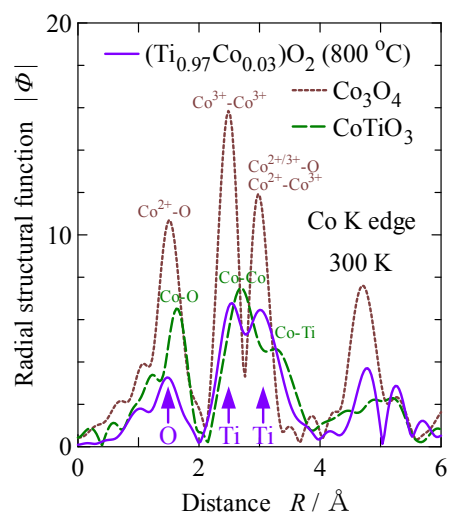


図 20. $(\text{Ti}_{0.97}\text{Co}_{0.03})\text{O}_2$ の Co K 端の動径構造関数.

ク的位置、形状とも rutile 構造の TiO_2 に酷似し、ilmenite 構造の CoTiO_3 とは異なる。一方、図 20 の Co 原子周りの様子を示す Co K 端の動径構造関数では、 $(\text{Ti}_{0.97}\text{Co}_{0.03})\text{O}_2$ は ilmenite 構造の CoTiO_3 とともに spinel 構造の Co_3O_4 と異なり、図 19 の rutile 構造の TiO_2 に似ている。しかし、最近接 O 原子のピークが小さくなっている。rutile 構造の TiO_2 では、Ti の周りには 6 個の O 原子が配位 (6 配位) している。図 20 の $(\text{Ti}_{0.97}\text{Co}_{0.03})\text{O}_2$ を EXAFS の (4) 式に従って解析すると、Co 周りの O 原子数は 3.3 と 6 配位より減少していることが判明した。これは Co 原子周りだけ酸素空孔が 2-3 個存在することを意味している。 Ti^{4+} に $\text{Co}^{3+/2+}$ が置換すると、電気的中性を保持するために、酸素空孔ができると考えられる。このように、EXAFS により $(\text{Ti}_{0.97}\text{Co}_{0.03})\text{O}_2$ の酸素空孔の存在を直接実験的に証明した。

1992 年の北京で国際会議のとき、アモルファス合金の研究をしている忠北大 (韓国清州市) の Yu 教授と知り合った。1996 年には Yu 教授のお弟子さんで XAFS を研究している Yang 博士を、2000 年には Yu 教授を鳥取に招待した。2002 年には、私が Yu 研究室を訪問した。そのとき大学の正門に掲げられた横断幕を見て、鳥取市と清州市とが姉妹都市であることを知った。その後も Yang 博士は、PF や SPring-8 での実験に訪れ、共同研究が続いている [35, 36]。

教育地域学部の安藤先生から、内モンゴ師範大 (中国、呼和浩特 (フフホト) 市) から来ている修士課程の留学生在が博士課程に入りたいという話があった。それで、私が引き受けることにした。2006 年 8 月の入試の日が丁度、京都で開催の磁気国際会議中であつた。それで 1 日だけ会議を抜け出し鳥取で面接に立ち会った後、会議に戻った。その年の暮れには、その学生、李英杰 (リインジェ) さんを PF に同行し、実験方法を覚えてもらった。彼女のテーマとして選んだのは、共同研究をしていた室蘭工業大の村山茂幸先生から借りたアモルファス Ce-Ru 合金の XAFS による構造的な研究である [37]。彼女は 3 年間で学位を取り、その翌年は 1 年間研究員として鳥取大に滞在した。今は内モンゴ師範大の講師になり、Tegus 先生の研究室に所属している。その後も毎年 PF に来て、熱電材料の XAFS 実験を共同で行っている [38]。2012 年には XAFS 国際会議が北京であつた。会議後の機会に Tegus 先生の研究室を訪問した。北京の空は晴れの日でもスモッグでどんよりと澱んでいたが、対照的にフフホトの空はどこまでも続く青空であ

つた。今年の 12 月にも、李さん、Tegus 先生達といっしょに、PF での実験を行うことにしている。

これまでの研究生活では、そのときそのときで多くの方と共同で研究させて頂いた。最も長く今も共同研究しているのは、愛媛大の栗栖牧生先生で、先生が北陸先端大におられた 1990 年代中頃からである。私は学位を広島大の藤原浩先生のところへ頂いたが、広島大出身の安藤先生の紹介で同じ出身の栗栖先生と知り合い、これまで親しくお付き合いさせて頂いている。

愛媛大には 5 T の SQUID (Superconducting quantum interference device, 超伝導量子干渉磁束計) があり、最近には主に希薄磁性半導体の磁化測定をお願いしている。当初は酸化物母体を TiO_2 で始めたが、現在はその酸化物母体を 4 価の SnO_2 , ZrO_2 , 2 価の ZnO , NiO , 3 価の In_2O_3 , Y_2O_3 などと変えて、その磁性と構造を調べている。やりたいことが次々と出てきて、この研究をもう少し早く始めていればと今になって思う。

6. 結びに向けて

これまで、1982 年に完成した PF には 50 回以上、1997 年に完成したもうひとつの放射光施設 SPring-8 には 20 回以上通ったことになる。これまで利用させて頂いた PF や SPring-8 などの学外の施設の多くの方々にもお世話になった。1980 年代の PF の実験では測定用の PC が SORD 製で、8 インチフロッピーディスクに保存し持ち帰ったデータを変換する必要があった。その変換のとき、誤って 1 日分のデータをだめにしたこともあった。また PF の変電施設に雷が落ち、いくつかの電磁石が故障して実験が中止になったことや、真夜中に測定系が不具合を起こし朝まで復旧に係りマシンタイムが無くなったことなど、色々失敗もあった。そんな失敗を繰り返しながら、どうにかこれまでやってこることができたのは、幸運なことかもしれない。

大学院に入ってからこれまで、40 年余りの研究生活とその時々のある出来事を、思いつくままに綴った。退職をひとつの区切りとして、このように振り返ることは、意義深いと感じる。若いときの留学経験は、それ以後のものを見方、考え方を含めて私の人生に大きな影響を与えたと思う。若い人にもぜひこの経験をしてもらいたい。総じてこれまでの教育と研究で学んだことは、忍耐であったように思う。その時々によって失敗したことは、

今ではよい思い出である。しかし、やらずに過ごしたことは、後悔として残る。

参考文献

- [1] C. E. Guillaume, *Compt. Rend.* **125** (1897) 235.
- [2] S. Chikazumi, T. Mizoguchi, N. Yamaguchi and P. Beckwith, *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 939.
- [3] *Physics and Applications of Invar Alloys* (edited by H. Saito, Maruzen Co. Ltd., Tokyo, 1978).
- [4] I. Nakai, F. Ono and O. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **48** (1980) 1105.
- [5] F. Keffer, *Spin Waves in Handbuch der Physik*, 18/2 (Springer-Verlag, Berlin, 1966).
- [6] I. Nakai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52** (1983) 1781.
- [7] I. Nakai, F. Ono and O. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52** (1983) 1791.
- [8] I. Nakai, O. Yamada, M. Mimura, S. Ishio and M. Takahashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56** (1987) 4056.
- [9] E. C. Stoner, *Rep. Prog. Phys.* **11** (1946) 43.
- [10] T. Moriya and A. Kawabata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **34** (1973) 639. *ibid.*, **35** (1973) 669.
- [11] *Magnetic Properties of Metals: d-Elements, Alloys and Compounds* (edited by H.P.J. Wijn) in *Data in Science and Technology* (Springer-Verlag, Berlin, 1991) p. 28.
- [12] I. Nakai, C.A. Cornelius, S.H. Kilcoyne, E.W. Lee and B.D. Rainford, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57** (1988) 2506.
- [13] G. Hilscher, R. Haferl, H. Kirchmayr, M. Muller and H.J. Guntherodt, *J. Phys.* **F11** (1981) 2429.
- [14] R. Krishnan, M. Dancygier and M. Tarhouni, *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 7768.
- [15] R. Krishnan, K.V. Rao and H.H. Liebermann, *J. Appl. Phys.* **55** (1984) 1823.
- [16] T. Kaneyoshi, *Phys. Status Solidi (b)* **118** (1983) 751.
- [17] I. Nakai and T. Fukagawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** (1993) 2456.
- [18] I. Nakai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (1994) 4550.
- [19] I. Nakai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** (1995) 588.
- [20] I. Nakai, H. Tange and T. Ono, *Physica* **B237-238** (1997) 520.
- [21] I. Nakai, H. Tange, K. Konishi, T. Kamimori, A. Chikazawa and Y. Motegi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** (2003) 1184.
- [22] O. Yamada and I. Nakai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50** (1981) 823.
- [23] I. Nakai and O. Yamada, *J. Magn. Magn. Mater.* **31-34** (1983) 103.
- [24] M. Nomura and A. Koyama, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **A467-468** (2001) 733.
- [25] J.C. Parlebas, M.A. Khan, T. Uozumi, K. Okada and A. Kotani, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **71** (1995) 117.
- [26] Y. Joly, D. Cabaret, H. Renevier and C.R. Natoli, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 2398.
- [27] I. Nakai, A. Hattori, T. Ishii and Y.J. Li, *J. Phys. Conf. Ser.* **430** (2013) 012084.
- [28] I. Nakai, Y. Shibai and Y. Murakami, *J. Synchrotron Rad.* **8** (2001) 815.
- [29] A.L. Ankudinov, A.I. Nesvizhskii and J.J. Rehr, *Phys. Rev.* **B67** (2003) 115120.
- [30] I. Nakai, H. Tanaka, A. Kitabatake, J. Fukuoka, S. Yamada and N. Ohnishi, *J. Magn. Magn. Mater.* **310** (2007) 1868.
- [31] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnár and L.L. Chang, *Phys. Rev.* **68** (1992) 2664.
- [32] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara and H. Koimura, *Science* **291** (2001) 854.
- [33] J.M.D. Coey, M. Venkatesan and C.B. Fitzgerald, *Nature Materials* **4** (2005) 173.
- [34] I. Nakai, M. Sasano, K. Inui, T. Korekawa, H. Ishijima, H. Katoh, Y.J. Li and M. Kurisu, *J. Korean Phys. Soc.* **63** (2013) 532.
- [35] D.S. Yang, S.C. Yu, W.T. Kim, I. Nakai and I. Ouchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 1822.
- [36] D.S. Yang, H.M. Park and I. Nakai, *Physica Scripta* **T115** (2005) 240.
- [37] Y.J. Li, N. Ohnishi, I. Nakai, Y. Amakai and S. Murayama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 094717.
- [38] Y.J. Li, B. Huiyageqi, W. Haschaolu, Z.Q. Song, O. Tegus and I. Nakai, *J. Electr. Spectr. Rel. Phenom.* **196** (2014) 104.

(受理 平成 26 年 11 月 7 日)