

無機物質というからにさまざまな現象の理論とその実用についてずっとやってきました。試験で出てきた用語をそれぞれ下書いておきます。

< 1 > 超伝導と応用：電気をめちやくちや通すもの→**編集中**

1. 1 超伝導の理論

1. 2 超伝導体の応用(線材・磁気浮上・デバイス)

用語：マイスナー効果(1.1.1)、超伝導性(BCS 理論→クーパー対)(1.1.2)、  
線材・デバイス(1.2)、銅系酸化物における銅の配置(1.1.3)、強磁性体の応用例(1.2)

< 2 > 電気理論と応用：電気を通すものと通さないもの

2. 1 導電体の理論→バンド理論

2. 2 半導体、AgI、カーボンナノチューブへの応用→**編集中**

用語：ホール伝導と電子伝導(2.1)、ドナー準位(2.2)、カーボンナノチューブ(2.2)  
バンド理論における絶縁体、半導体、金属(2.1)

2. 3 絶縁体（誘電体）の理論

2. 4 焦電体、圧電体への応用

用語：圧電性と強誘電体(2.4)、焦電性(2.4.2)、強誘電性(2.4.4)、圧電体の応用例(2.4.3)  
チタバリの分極について(2.4.4)

< 3 > 磁気理論と応用 (→これは誘電体の理論とかなり対応する)

3. 1 磁性体の理論

3. 2 強磁性材料への応用

用語：強磁性体の磁化曲線と磁区(3.1.2)、軟磁性(3.1.3)、フェリ磁性(3.1.1)  
光磁気記録(3.2.3)、マンガンフェライト(3.2.1)、強磁性体の応用例(3.2.2 以外にも  
逢坂先生がやるからといって飛ばした磁気記録について→電気化学逢坂先生  
の方を参照！)

< 4 > セラミックス

4. 1 セラミックスの理論

4. 2 エンジニアリングセラミックスの応用→**編集中**

用語：靱性(4.1)、エンジニアリングセラミックスの応用例(4.2)、  
エンジニアリングセラミックス、安定化ジルコニア(4.2)

< 5 > 有機・無機ハイブリッド

5. 1 ハイブリッドの理論

5. 2 ハイブリッドの応用例→**編集中**

用語：ハイブリッドの構造と性質(5.1)、ゾルーゲル法(5.2)、

無機物質化学 2006 年過去問

① 次のうち 2 つを選んで知るところを述べよ

- (1) 銅系酸化物超伝導体の応用(線材・デバイス関連)
- (2) ホール(正孔)伝導と電子伝導
- (3) 圧電性と強誘電体
- (4) 強磁性体の磁化曲線と磁区
- (5) ハイブリッドの構造と性質

② 次のうち 3 つを選んで 3～5 行で説明せよ

ドナー準位・マイスナー効果・ゾルーゲル法・軟磁性・焦電性

無機物質化学 2003 年過去問題

① 次のうち 2 つを選んで知っていることを書け

- (1) 強磁性体の磁化曲線 ←<3>磁気関係
- (2) 圧電体についてとその利用 ←<2>誘電性
- (3) 真性半導体と不純物半導体 ←<2>バンド理論
- (4) 銅系酸化物における銅の配置について ←<1>超伝導体の話
- (5) 部分安定化ジルコニアの常温での強度 ←<4>セラミックス

② 次のうち 2 つを選んで知ってることを書け

正孔(<2>バンド理論?) マイスナー効果(<1>超伝導) 強誘電体(<2>誘電体)  
エンジニアリングセラミックス(<4>セラミックス) マンガンフェライト(<3>磁性体)

1996 年過去問(→今年は多分やっていないことが多い ( ) で示す。)

1. 次のなかから三つ選んで説明せよ

- (1) バンド理論に基づく絶縁体、半導体、金属 (2) 光磁気記録
- ((3) CVD による ALE) (4) ZrO<sub>2</sub> の室温強度 (5) BaTiO<sub>3</sub> の自発分極と温度による構造の変化

2. 次の中から 2 つ選んで簡単に説明せよ

高温超伝導酸化物 (イオン伝導) ゼオライト (ビラー化粘土) (誘電放出)  
フェリ磁性 エンジニアリングセラミックス

過去問をみると、例年 6 つの項目(超伝導・半導体・誘電体・磁性体・セラミックス・無機有機ハイブリッド)の中から 2 つまたは 3 つ選んで説明(もしくは応用例を示)させるパターンです。大問 1 は詳しく、大問 2 は簡単に説明せよという感じ。だから 6 項目全部やらなくても 4 項目暗いちゃんと理解無難にかけるのではないかとおもう。

## < 1 > 超伝導

### 1. 1 超伝導の理論

#### 1. 1. 1 超伝導体の性質

完全導電性(抵抗 0 ⇒ 永久電流)、完全反磁性(磁場を中に入れない→マ이스ナー効果)

超伝導体というのは電気抵抗が 0 で、電流をいくらでもながすことができるもの+完全反磁性を示すもの。この 2 つの性質を持っていないと超伝導体ということはできない。というのは菅原先生いわく電気抵抗 0 で完全導電性があるといっても永久に電流を流し続けるところをしらべることはできないし(アメリカで 2 年間電流を流し続けたという記録があるらしい)、したがって、抵抗 0 を実証することができないからである。実験のときに調べた文献によれば抵抗が 0 であるということと完全反磁性は数学的に同値ではなく、それぞれ別個に与えられるものだからということが書かれてあった気がする。

なお、完全反磁性というのは磁性のところでは述べる反磁性の強化版である。反磁性は分子内に不対電子を持っていないためにもともと磁性を示さず、反磁性体を磁場の中におくと、反磁性体をおいたところの磁束密度がほかよりも小さくなるというものであった。それに対して完全反磁性はちいさくなるどころか完全に磁束密度がなくなるというものである。(資料 1 枚目右下図参照)

超伝導体は冷却技術の発展(液体ヘリウム循環器・小型冷却器)にともなって発展してきている。

#### 1. 1. 2 超伝導体を発現する原理⇒ボーズ粒子となってクーパー対をつくる

クーパー対の形成(運動量の重心がいったいになる)→格子の振動に電子がぶつからない→抵抗が生じない

ヘリウムなどはボーズ粒子により構成されている。ボーズ粒子は電子のスピン状態がおなじであるものがいくらでも取れるものである。それに対して、通常の物質にはフェルミ粒子で構成されていて、これはひとつの電子スピンはひとつの電子しかもてないというものである。(パウリの排他原理)(資料の二枚目超伝導の原理の右上の図で、フェルミ粒子の場合は同じエネルギー準位にある電子はひとつしかないことがわかる。)ボーズ粒子はいくつでも同じスピンをもてるので超流動性がでる(実験指示書参照)。これとおなじことをフェルミ粒子でもおきないか。

本来ならば電子は反発しあって対を作れるものではない。しかし、格子の振動を媒体として、2 つの電子の重心の動きの向きを一定方向にすることができる。どの 2 つの電子に関してもその重心の運動が同じ向きをむいているなら、それは電子対として考えられ

る。これがクーパー対。クーパー対は電子がくっついているわけでも、また、同じ方向に動いているわけでもなく、ただ、重心がある一定の方向をむいているというだけ。また、クーパー対はずっと同じ電子と対を成しているわけではなく、ある瞬間ごとにくらりと対をなす電子を取り替えていくらしい。

このクーパー対はなぜか格子の振動と衝突しないので、抵抗0を生み出すことができる。

電子の動きが格子のゆがみによってコントロールされてクーパー対をつくるというのは授業中では以下に説明していた。すなわち、ある電子が格子のゆがみの中に入り込んできて(資料の図参照)、その後その電子がゆがみから抜けていった後、他の電子が同じゆがみの中に入り込んでくる。このように、同じゆがみに入ってくる電子がクーパー対となるのだそう。ただ、指導書などを見るとちょっと違うことが書いてあるのでそちらを参照にしたほうがいい。ただ単に自分があんまり理解していなかったのかも。簡単に言うと電子が格子の中にはいってくと電子のもつ負電荷に格子の正電荷がひきつけられて格子にゆがみが生じる。このゆがみの振動に、別の電子がひきつけられる。これにより格子振動を介して本来は反発しあうはずの電子が近づくことができる。

### 1. 1. 3 超伝導となれる物質・・・銅系酸化物

#### 1. 2 超伝導体の応用例

授業中には超伝導体の応用例として次のことをあげていた。

- ①線材
- ②磁気分離
- ③磁気浮上列車
- ④ジョセフソン接合を利用したコンピューターへの応用
- ⑤SOUID(超伝導量子干渉素子)：超高温磁気センサー、心臓磁気計測、免疫診断、食物内異物検査

これらについて少しずつ述べていく。

##### ①線材

Bi系材料に銀で被覆した多芯体で、セラミックス酸化物でありながら強い材質を作ることができるらしい。(地震にも耐えられる)。これの真価は電力をつくっても送電の際にロスがないこと。(抵抗0だから) これは、送電線内部(ケーブルコア外 or 内側)に液体窒素を入れて、冷却させることにより実現している。

##### ④

## <2>電気理論と応用 : 電気を通すものと通さないもの

### 2. 1 バンド理論

バンド理論について (図は6/7の菅原プリント参照)

以前黒田さん分の無機物質化学の方で書いた文章をそのまま載せます。

原子がたくさん集まってできた分子の軌道は、束のようになって二つに分裂している。片方が結合性軌道の割合の大きい**価電子帯(充満帯)**、もう一方が反結合性軌道の割合の大きい**伝導帯**である

#### Q. バンド理論のエネルギー準位帯って! ?

ちょっと補足⇒(そもそも結合性軌道というのは、次のような感じである。原子の電子の軌道を波動関数 $\phi$ によって表し(但しその実態はプサイの二乗が電子の存在確率を表すというものであって、 $\phi$ 自体に意味はないです)、これをシュレーディンガー方程式を解くことによって求めた解を $\phi_1$ とする。他の原子の同様の電子の軌道を表す波動関数を $\phi_2$ とする。このとき、 $\phi_1 + \phi_2$ で表される二つの分子の軌道は $\phi_1 + \phi_2$ を二乗すれば $\phi_1$ の二乗よりも数が大きくなり、つまりは電子の存在確率がおおきくなる。これが結合性軌道である。これに対して $\phi_1 - \phi_2$ などとしてしまえば、その二乗は $\phi_1$ または $\phi_2$ のどちらかよりは少なくとも小さくなるわけで、つまり存在確率が独立の軌道のときよりも小さくなってしまふ。これが反結合性軌道)←ここまで

さて、このように分裂していくときに、原子の数と分裂する分子軌道の数は同じになる。

分子がN個集まればN個の分子軌道ができ、これが束上になるというわけである。その束が価電子帯(充満帯)と伝導帯に分裂する。では価電子帯と伝導帯とは一体何か?

価電子帯は $\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \dots$ としていったときに+の数の方が多いんだとおもう。(そうでないかも) 逆にマイナスの符号が多く隣あう分子軌道の位相が反転することが多いのが伝導帯であるといえるだろう。

このバンド理論は分子が集まったときにそのエネルギー準位が孤立原子のときと違って決まってこないということを言っている。

バンド理論は以下のように絶縁体と半導体と金属(良導体)の違いを説明してくれる。  
ただし、以下で言っている電流が流れるというものは、実際は電子がバンドの中を自由に動くことによって電子がキャリアとなって電流が流れるのであるが、これは電子の動きが正孔の動きのようにも見た目上とらえることができる。(ホール伝導と電子伝導)

### 絶縁体

バンド理論で、価電子帯に電子が詰まっているのが普通の絶縁体で、この場合電子が動くスペースがない。その反面、伝導帯は反結合性で、電子がいきにくいからがらである。菅原先生いわく価電子帯は満員車両で、伝導帯はグリーン車両。満員車両からグリーン車両に電子が移ることができれば電子は自由に動くことができる。ただ、グリーン車両の料金が高いと乗りにくい。この料金に相当するのが価電子帯と伝導帯の間のエネルギーギャップである。グリーン料金がべらぼうに高い、すなわち価電子帯と伝導体のエネルギーギャップが大きいのが絶縁体である。

### 半導体

半導体は絶縁体と同じように価電子帯が電子で詰まっている。しかし絶縁体とちがって、①エネルギーギャップが小さくて加熱によって電流を流す性質が生じたり(真性半導体)②不純物を加えることによって電流を流すようになる(不純物半導体) といった性質がある。これについては後でかく。

### 金属

金属は価電子帯が電子で埋まっていない状態である。そのために電流が流れやすい。これは温度上昇とともに電子の運動が激しくなり、その分電子同士のぶつかり合いも激しくなるので電気抵抗があがってしまう。これは真性半導体とマ逆な性質。

## 2. 2 伝導体の理論と応用(半導体+ $\alpha$ -AgI+カーボンナノチューブ)

### 真性半導体と不純物半導体

半導体には真性半導体と不純物半導体がある。

真性半導体は価電子帯と伝導帯のエネルギーギャップが小さいために温度上昇とともに価電子帯の電子が伝導帯に移動することができるようになり、電流を流すものである。このため温度が上昇すればするほど電流を流しやすくなる。

これに対して不純物半導体は普段は絶縁体なのだが、不純物を少量だけ添加することによって電気を流すようになるというもの。たとえば Si の半導体に P や B で置換するようなもの。このとき、不純物を添加することをドーピングするという。不純物を大量に加えるとそれは半導体とは別個の物質としてふるまってしまうが、少量加えると Si と同じ原子の様にふるまってしまうためにドナー準位やアクセプター準位を形成して半導体となることができるのである。

## 二種類の不純物半導体

不純物半導体にはさらに p 型と n 型の二種類の半導体が存在する。

p 型⇒電子が減って価電子帯で電子の空孔(正孔)ができ電子が流れるようになる。

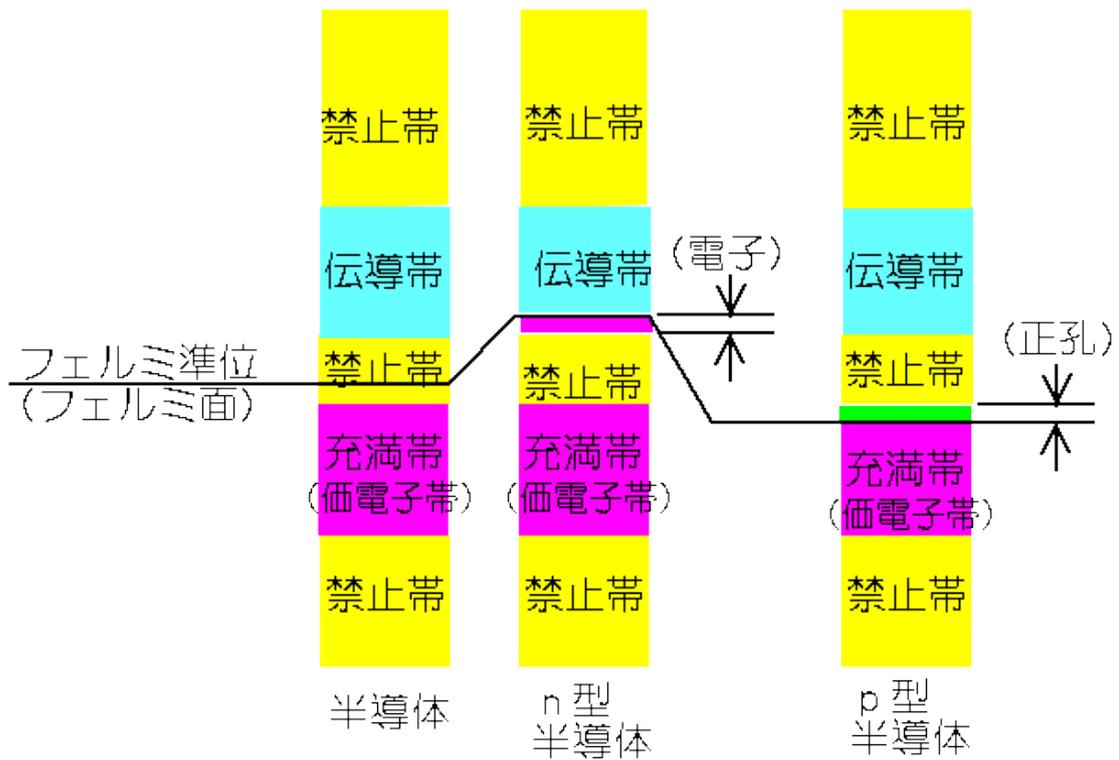
n 型⇒電子が増えて伝導帯で電子が流れるようになる。

p 型は positive hole(正孔)のことで、価電子帯(充満帯)の電子数が減る(=見かけ上正孔が増える)ことによって電子が通るようになるものである。このときに添加する分子はアクセプター分子というらしい。無機物質化学で取り扱ったアクセプター分子で半導体の分子を置換するという。この代表的な例として、Si に少量の B をドーピングするという。これによって Si よりも電子が少ない B が入ることになり、全体的に電子が少なくなる。B の分の電子は価電子帯よりも少し電位が高いアクセプター準位をつくり、熱エネルギーによりそこに電子が入って、価電子帯は電子のスペースができる。アクセプター準位ができるのは完全に B が Si と同じエネルギー準位の軌道でないためである。

逆に n 型半導体は価電子の多いドナー分子に置換することで電子数が増える。これにより伝導帯ちかくにドナー準位ができて、ここに入った電子は伝導帯に少しの熱エネルギーを加えれば伝導帯に電子が入る。一度入ると電子はもどらない(なぜ?) これによって電流が流れやすくなる。このとき、ドナー準位が伝導帯ではなくその少し下にできるのはたとえば Si に P を加えたとき、P は Si よりも電子数がおおくエネルギー準位が少し小さいから、増える電子も Si の伝導帯よりも低いところに軌道があるからである。このとき、P を入れる量を調整することによって伝導性がかわったりする。

(いろいろな場面でいろいろな話が出てくるのでよくわからないのだが、もしかするとドナー分子というとき、それには他にも意味があるかもしれない。上では結果的に電子数が増えたということだが、たとえば TiS<sub>2</sub> に Li を入れて Li イオンにすることで電子を受け取るなどというときの Li もドナー分子というらしい。)

<http://www.geocities.jp/hiroyuki0620785/k0dennsikotai/51d47gennri2.htm> より拝借



## 2. 3 誘電体の理論

### 2.3.1 誘電性と電気分極とは？

電気を通さないもの（絶縁体）に電場をかけると、電荷がかたよる現象。下敷きをすって静電気がおきて髪の毛が立ち上がる感じ。

電気分極には三種類ある。(菅プリ参照)

#### ①電子分極

⇒負電荷が正電荷を取り囲んでいる分子で正電荷が、外部電場をかけたときに負電極側によるもの。

⇒分子の中で電荷が移動するだけなので(実際は電子が移動する)、外部電場を変化させたときにその変化に応答しやすい。

#### ②イオン分極

⇒陽イオンと陰イオンがあり、外部電場をかけるとイオンが移動する。

⇒イオンの移動なので、外部電場を変化させたときに電子分極よりは変化しにくくなる。

#### ③双極子分極(配向分極)

⇒水分子などのように分極している分子で、外部電場をかけたときに水分子の向きが変化する。

⇒外部電場が変化すると水分子が向きを変えなければいけないので変化しにくくなる。

### 2.3.2 誘電特性と誘電損失(菅プリ二枚目誘電分極図3. 8参照)

上のように誘電性のあるものに電場をかけて誘電分極をさせ、その外部電場を時間変化させていくと分極の方向が反転する。この外部電場の時間変化が早い場合はその変化についていけなくなり、分極に遅れが生じてきて、その変化が早くなりすぎるともう外部電場の変化についていくことをあきらめるようになる。

このように外部電場を早くしていくと、次第に分極率が低下していく。(すがぷり図3. 8)分極率を生じさせているファクターは、上で述べた①電子分極～③双極子分極のようにさまざまあるわけで、その外部電場の変化についていきにくい順に消えていく。そして最後は分極率が0になり、分極しなくなっている。このとき、( )を境界周波数という。

また、このときに生じる誘電分極の変化の遅れはエネルギーとして蓄えられる。というのは外部電場はエネルギーを与えられていたということだからである。この遅れの大きさはタンデルという指標として表される。

### 2.3.3 ヒステリシス曲線

誘電体のヒステリシス曲線とヒステリシスを描く物質について述べる。

常誘電体というのは一般的な誘電体(誘電分極する絶縁体)であり、たとえばキューリー温度120度以上のチタン酸バリウムなどは外部電場をかけないと分極しない。それに対して、強誘電体はその分子の中でドメインを形成してそのドメインの中では常にある一定方向に分極している。それが分子全体になるとさまざまな方向に分極しているドメインが存在するので全体として分極がないことになる。それに対して、電場をかけていくとその外部電場の方向にドメインの分極の向きがそろっていく。この外部電場の方向に分極していくことが強誘電体の特徴である。このとき、外部電場の強さと誘電分極の関係を表したのがP-E曲線である。強誘電体の場合、P-E曲線は特徴的なヒステリシス曲線を描く。(ちなみに常誘電体ではドメインが形成されないが、外部電場をかけるとその方向に向かって分極している。このとき、外部磁場の大きさと分極が比例関係にある。)これについては磁性体の項または、菅プリ参照。

## 2. 4 誘電体の応用

### 2.4.1 誘電体の種類と応用

誘電体のなかには圧電体、圧電体の中には焦電体、焦電体のなかには強誘電体と分類できるものがある。圧電体、焦電体、強誘電体についてのべる。

### 2.4.2 圧電体

圧電体は圧力を加えると結晶中の電場が変わるし、逆に電場を加えると圧電体に応力が生

じて結晶が変形するという性質を持つもの。

今性質の物質は以下のような場面で使われる。まず、応力によって結晶中の電場が変化するという性質はライターの口などで変形させると着火するという圧電着火素子に用いられる。そのほかレンジなどにも用いられる。

それに対して電圧によって結晶の形が変わる性質は圧電ブザーやアクチュエーター(車やカメラで振動を調節する)、超音波発生装置、超音波モーターなどに利用される。アクチュエーターは振動に応じて電場が変化し、それによって結晶の形を買えて車の振動を調節するとか。これは物を精密に動かすのに長けている。

### 2.4.3 焦電性

焦電性の物質は温度によって自発分極が変化し、そのため表面電位が変化するもののことを言う。

この性質を利用して人体検出器、非接触温度測定器にりようしたりする。人定検出器というのは焦電性の物質は温度によって電位が変化していくことから、赤外線により暗くても人を感知することができるというやつである。よくイラク戦争の映像とかで暗闇の中を動く兵士みたいなので出てくるやつ。

また、焦電性は温度を電位によって感知することができ、温度計としても精密であるといえる。電機を使った測定はもっとも精密な測定法であるといえることができるだろう。

### 2.4.4 強誘電体

強誘電体とは、自発的に分極して、誘電分極の向きが外部磁場によって変化する物質のことをいうらしい。その代表的な物質にチタン酸バリウムがある。

チタバリはペロブスカイト方構造をしている。

ペロブスカイト型構造  $ABX_3$  は  $AX$  が立方最密構造を作っていて、そのうち  $X$  が作っている  $O$  サイトにだけ、すなわち  $O$  サイトのうちの  $1/4$  にだけ  $B$  が入っている構造という風に見ることができる。 $AX$  が立方最密構造を作るのは菅原先生いわく  $A$  と  $X$  のイオン半径が近く、 $A$  と  $X$  が同じような粒子として配列できるからであるらしい。しかし  $A$  と  $X$  では  $X$  の方が(陰イオンで)半径が一般に大きく、 $A$  同士は接しないように  $AX$  の 4 個に 1 個が  $A$  になる。そして、 $B$  が入るのは陰イオンである  $X$  の  $O$  サイトだけということになる。この構造は別の見方をすると  $BX_3$  で作っている八面体構造を立方体の頂点上に並べたものの中心に  $A$  が入るという風に考えることもできる。

さて、チタバリ  $BaTiO_3$  は 393K 以上ではこのような立方晶のペロブスカイト型構造をとっている。しかしこれが次第に温度が下がってくると立方晶から正方晶になってくる。もともと酸素によって囲まれている  $Ti$  は半径が小さく、酸素の八面体の中を自由に動くことができる。したがって立方晶のときは酸素の八面体の丁度真ん中にいた  $Ti$  が正方晶になると  $Ti-O$  結合に沿って中心からややずれる。というより、 $Ti$  と  $Ba$  は陽イオンであ

り、これと陰イオンが逆の方向に動くので分極するらしい。結晶一個の分極なら別に高が知れているが、分子全体になると分極の割合が大きくなるということができる。これがBaTiO<sub>3</sub>が分極する理由である。

強誘電体はその高い誘電率を生かしてコンデンサーとしてつかうことができる。さらに強誘電体が常誘電体に転移する温度を他の物質をまぜて調節したり、誘電率のピークをなくしたりする（これはコンデンサーの容量を温度に対して一定に保ちたいときに有効）ことで、調節可能なコンデンサーができるようになった。また、コンデンサーを何層も積み上げることで、その容量が上げられる。これについては入門固体化学 310 ページや 1 年のときの教科書 313 ページあたりに書いてあった。

### < 3 > 磁性材料の話

#### 3. 1 磁性体の理論

##### 3. 1. 1 磁性体の種類

磁性というのは電子のスピンが対をなしてはず、不対電子があることによって生じるものである。

磁性に関して以下のような分類をすることができる。（菅プリ 2 枚目図 7.3 参照）

##### ①反磁性

→磁性がなく(不対電子がなく)、外部磁場をかけても少し磁場が生じるだけ

##### ②常磁性体

→磁気モーメントがばらばらな方向を向いていて、全体としても局部的にも磁性がない。

→外部磁場をかけると磁気モーメントが同じ向きを向いて磁性が発生する。

##### ③強磁性体

→磁性が同じ方向を向いていて強い磁性体。このとき、自発磁化が生じていて、外部磁場がなくてもドメイン（磁区）の中では磁気モーメントがある一方向を向く。外部磁場がかかるとこのドメインの間の磁壁が移動していき、全体として一定の方向を向く磁性体となる。ただし、強磁性体を加熱していくとキュリー点をこえたところで磁化の方向を同じにしようとする力よりも、熱振動の力のほうが大きくなり、磁区がなくなってしまって常磁性体としての性質を持つようになる。

##### ④反強磁性

→磁気モーメントがマ逆の 2 方向に向いていて、全体として相殺されて 0 になってい

る。外から見ると内部磁場はない。

→ネール点よりも温度が高くなると磁化のむきがそろっていたのがランダムな方向に向くようになる。

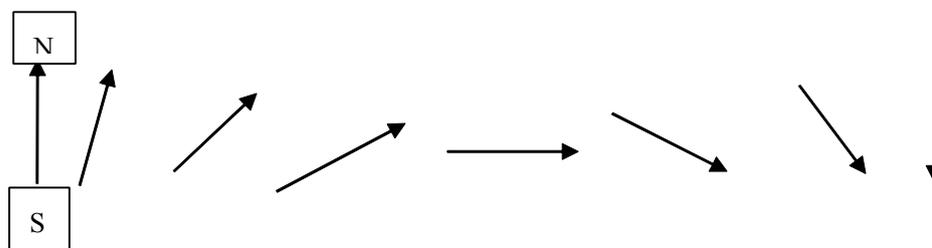
### ⑤フェリ磁性

→反強磁性と同様に磁気モーメントが逆向きを向いているのだが、その大きさに違いがあって結果的に磁性があるもの。

補足：常磁性体と強磁性体の違い

常磁性体と強磁性体の違いは分子磁石が作る磁区によって区別できるらしい。(分子磁石というのは授業ではでていてなくて、サイトから見つけたものです。)分子磁石は磁性体をかなり細かくして、最小の構成単位でみたものである。磁気モーメント、つまり電子のスピンが隣り合う磁区で異なる向きを向いているものは常磁性体であり、同じ向きをむいているものが強磁性体である。同じ向きを向いているために強磁性体では磁区が形成される。

隣り合う磁区は全体として逆向きの磁気モーメントを持っている。この境目(磁壁)では急激に磁気モーメントが反転するわけではない(逆向きの磁気モーメントが隣り合っていると反発してしまう)。磁壁における隣り合う分子磁石で徐々に磁気モーメントの向きが変化していき、結果的に反転するという具合である。



磁壁での磁気モーメントの反転

### 3. 1. 2 ヒステリシス曲線について(強磁性体の磁化曲線)

磁性体に外部磁場  $H$  をかけていくと、次第に内部磁束密度  $B$  が始まる。このときの外部磁場  $H$  と内部磁束密度  $B$  の関係を表したのが  $B$ - $H$  曲線(磁化曲線)である。これは誘電体において外部電場  $E$  と誘電分極  $P$  の関係を表した  $P$ - $E$  曲線に対応する。ここで、磁束密度  $B$  というのは  $B = \mu H + M$  で表される。この  $M$  というのは磁化というパラメータであるらしい。 $B$ - $H$  曲線ではなく、 $M$ - $H$  曲線を用いることもあるとか。ただ、この  $B$  の式において、外部磁場  $H$  を大きくすると磁束密度  $B$  は無限に大きくなっていく気がするの

で、よくわからない。

(参考)

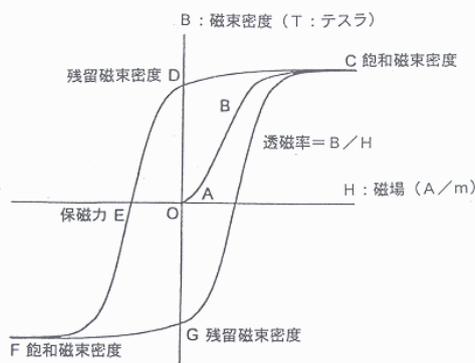


図2 B-H曲線 (磁気ヒステリシス曲線)

#### 菅プリ図7.4 (単磁区化)

さて、3.1で言った磁性体の種類(常磁性、強磁性、反磁性、フェリ磁性)に応じてB-H曲線の形が変わってくる。授業では強誘電体におけるB-H曲線についてやっていたのでそれについて書く。

強磁性体におけるB-H曲線は特徴的なヒステリシス曲線を描く。先にいったように強磁性体は外部磁場がない状態では内部磁場が全体的に生じない(ドメイン内では磁化がある)。それに対して、外部磁場をかけていくとその外部磁場に近い方向(あくまで外部磁場の方向ではなく、近い方向)にドメイン内の磁気モーメントが移っていく。このときのメカニズムは外部磁場の方向に最も近い磁気モーメントを持つ磁区が次第に大きくなっていくということである(磁壁が消えていく)。そして、十分に外部磁場を大きくすると単磁区化する。ヒステリシス曲線を見ると、さらに外部磁場を大きくするともう少し磁束密度が大きくなっているが、これは外部磁場に近い向きをもっていた磁気モーメントをもつ磁区として単磁区化されていたものが、外部磁場とまったく同じ向きを向いた磁気モーメントをもつ磁区になるという変化である。

#### 菅プリ図15.7

単磁区化した強磁性体にかけた外部磁場を0に戻しても飽和残留磁束密度  $B_r$  が残る。これが磁石ということである。そして、外部磁場を逆に駆けていくと今度は逆向きの単磁区化が起こるということであるがそれを繰り返しても決してもとの原点にもどらない。ヒステリシス曲線の内部の面積はエネルギー損失をあらわすとのこと。

### 3.1.3 硬磁性と軟磁性

3.2のヒステリシス曲線で逆向きの磁場をかけていったときに磁束密度  $B$  が0になるときの外部磁場  $H_c$  を保持力という。

Hc が大きいもの→外部磁場を変えてもなかなか内部磁場が変化しない

→硬磁性 : 永久磁石など

Hc が小さいもの→外部磁場をすこしかえると内部磁場がころころ変化する。(磁区の成長や消失が容易で、エネルギー損失が小さい(ヒステリシス曲線の内側の面積が小さい)。)

→電気化学でやった磁気ヘッドなどに利用できる。

### 3. 2 磁性材料と応用

#### 3. 2. 1 強磁性体を作る物質・マンガンフェライト

強磁性体を作る物質→希土類の d 軌道は不対電子が最大 5 個入る→理想的な磁性材料  
これを利用して強磁性体を作りたい。

フェリ磁性体の構造→逆スピネル：逆向きのスピンの金属が異なる量だけ存在する！

逆スピネル方構造というのはスピネル構造にちかいですので、まずスピネル構造について述べる。結構わかりやすい自信あるので飽きずに読んでください！スピネル構造は  $AB_2O_4$  という式で表される構造である。これは O の立方最密構造を骨格として、その 4 面体サイトに A が、8 面体サイトに B が入る構造である。ここで、 $AB_2O_4$  が N 個あるとき、O は 4N 個あり、4 面体サイトは球の数に対して 2 倍あったはずだから、O を球とする立方最密構造で 8N 個あるはず。同様に 8 面体サイトは球の数と同数だったから 4N 個ある。しかし  $AB_2O_4$  N 個に対して A は N 個、B は 2N 個しかないはずで、結局 A は四面体サイトの  $N/8N=1/8$ 、B は八面体サイトの  $2N/4N=1/2$  しか占めていないことになる。1/8、1/2 という数字を覚えておけば A, B のどちらが四面体にはいってどちらが八面体に入るか思い出しやすいと思う。

さて、それに対して逆スピネル方構造は A, B が入るサイトが入れ替わり(これが逆という意味)、 $B(AB)O_4$  という形になる。すなわち、B が 4 面体にはいり、八面体サイトには A, B がはいる。これに関しても先の考えで 8N 個の 4 面体に N 個の B が入り、4N 個の 8 面体に N 個の A と N 個の B が入ると考えると、4 面体の 1/8 が、8 面体の 1/2 が埋まることがわかる。

この立体構造(オクタンツの図)は眺めていてもよくわからなかったが、重要なのは 4 面体孔に入った原子の電子スピンはすべて同じ向きに、また、8 面体孔に入った原子のスピンもまた同じ向きになっていて、4 面体孔と 8 面体孔では逆向きになるということ。ここで B に関してみると B は 4 面体孔と 8 面体孔に同数ずつ、さっきの考え方で言うと N 個ずつ入るので、逆向きのスピンが打ち消しあって相殺される(B による不対電子の効果がなくなってしまう)。それに対して、A は 8 面体サイトにだけ入っているのでスピンの打ち消されずに残る。これが逆向きのスピンの大きさが異なるフェリ磁性の由来である。

ちなみにスピネル構造というのは  $AB_2O_4$  だがこれは  $AO$  と  $BO_3$  がいくらかの比で混ざっている(1 : 1 とは限らない)ということらしい。スピネル構造の図をみると  $O$  を囲むオクタントの頂点が 1 個しか(1/8 しか)  $A$  で埋まっていないという風に見ることができるのではないだろうか?なぜ、スピネルでは強磁性体とされないのかいまいちわからない。逆スピネルなら別にスピネルでもいいような。 $A$  と  $B$  では打ち消しあわない?

このような逆スピネル型の強磁性体には  $Fe(MnFe)O_4$  がある。 $Fe$  は 3 価で  $Mn$  が 2 価、 $O$  が 2 価であるから、価数の和が 0 になることを考えればどちらが  $A$  でどちらが  $B$  になるかわかるであろう。

### 3. 2. 2 強力希土類磁石

$SmCo_5$ ・・・ヒップエレキバンに利用

$Fe-Nd-B$ ・・・強力で、車のドアなどにつかわれるらしい。ただ、Curie 点が低く、たとえば車で砂漠を走っていったときに強磁性体が常磁性体になって急にドアが開いてしまったりするらしい。それは問題。

$Sm-Fe-N$

### 3. 2. 3 光磁気記録

強磁性体・フェリ磁性体が Curie 温度以上で常磁性に変わることを利用する。

レーザーを当てて、加熱し常磁性に変えた状態から冷却するとき磁場をかけて記録する方式。読み取るときもレーザー光をあてて、その反射光の磁気の振動面から 0, 1 を読み取る。(最後のプリント図 2 を参照)このとき、熱を利用するのがこれの難点であるらしい。

これに対して、この磁気記録には上述の  $MO$  のほかに  $MRAM$  というのがかんがえられ始めている。よくわからなかったのだが、電流を流して磁場を駆けるらしい。これは書き込みに使えるが、読み込みがむずかしいという難点がある。(最近  $IBM$  が真剣にやっている)

## <4>セラミックス

### 4. 1 エンジニアリングセラミックスの必要性と改良の理論

セラミックスというのは何か?「シリコンのような半導体や、炭化物、窒化物、ホウ化物などの無機化合物の成形体、粉末、膜など無機固体材料の総称として用いられている。」と Wikipedia には書かれている。もともと陶磁器のことで、それがこのような意味で使われるようになってきている。そのセラミックスについて述べていく。

エンジンやガスタービンは高温ほど熱効率がよくなる。

→高温で作動したい！

→金属は耐熱性が低い。タングステンなどは耐熱性金属だが高価(それでもフィラメントや一部の車では使われている。)

→金属は使いにくい！

→耐熱性のあるセラミックスを使う！

セラミックスをエンジンやガスタービンに使う利点

- ・耐熱性がある
- ・軽くてガスタービンの羽としては使いやすい！
- ・高強度。金属結合やイオン結合よりも C-C の共有結合はつよい。

セラミックスをガスタービンに使うときに解決しないといけない難点

- ・高耐熱衝撃性がひくい。

たとえばエンジンにセラミックスを用いたときに、エンジンをつけたりきったりすると急激に温度が上下する。また、ガスタービンでもスイッチをきると急激に温度が下がる。こういった急激な温度変化に対してセラミックスは弱く、一箇所亀裂が入るとそこに応力が集中して壊れてしまう。

- ・脆さ

一つ一つの C-C 結合は強いのだが、C-C の結合角は sp<sup>3</sup> 軌道では 109 度という風に決まってきたしまっている。このため、方向性のない金属結合と違って、変形に対して**靱性**がなくもろい。

(・粉体プロセスなので複雑なものを作りやすく製品にばらつきがある

金属のように一度融かして成型してから冷却して固めるということができないので(高温でも融けないから)、複雑なものをつくりにくい。また、粉末を焼き固めて作っているので、同じものを作れないときがあり、製品によってばらつきがでてしまい、商品化しにくい。)

#### 4. 2 さまざまな構造材料

授業中にはさまざまな構造材料として次のようなことを紹介していた。これらの構造材料においても 4. 1 において述べた高耐熱性、高強度、高硬度(こすっても大丈夫)、高耐熱衝撃性、靱性などの点での改良が考えられていた。

- ①自動車のターボタージャ、ピストンでのエンジニアリングセラミックス
- ②セラミックスのもろさを解決した部分安定化ジルコニア
- ③窒化ケイ素

④ガスタービンに使える、耐熱衝撃性を向上させた炭化ケイ素

⑤無機ファイバー炭素繊維 (ポリアクリロニトリルの炭化)

⑥無機ファイバー SiC 繊維 (ポリカルボシランの炭化)

これらについて述べていく。

## ②部分安定化ジルコニア⇒強靱性

セラミックスのもろさというのは、一度亀裂が入ったときにそこに応力が集中するために生じてしまうものであった。これに対してジルコニアの場合は応力が加わったときにそのエネルギーを破壊エネルギーではなく、ジルコニアの正方晶→単斜晶への転移に利用する(これをマルテンサイト変態とよぶらしい)。したがって、ジルコニアを素材としたセラミックスにより強靱性が得られる。

ここでいう安定化というのは黒田先生の範囲でやったもので、ジルコニアは高温で立方晶で安定な形なのだが、低温では歪がでて正方晶、単斜晶になっていく。ここで、ジルコニアよりもよりイオン半径が大きいイットリウムなどをまぜると立方晶構造がより低温でも安定化する。立方晶、正方晶、単斜晶となっていくにつれて、次第にジルコニアは大きくなって行って、硬化したセラミックスが崩れていってしまう。とくに正方晶から単斜晶にいくのは、より低温で、十分セラミックスが硬化した状態なのでジルコニアセラミックスが結晶構造転移により破壊されやすい。これを防ぐために安定化をする。

しかし、立方晶の比率が大きくなると、先に行ったように正方晶→単斜晶による強靱性という性質がなくなっていってしまう。だから、この安定化の程度をイットリウムなどの添加量を調節することにより調節する必要がある。だから、部分安定化なのである。

ただし、この強靱性はより高温になって立方晶になってしまってもなくなってしまいう。したがって、部分安定化ジルコニアは高温では使えない(効果を発揮しない)。

これは授業では言っていなかったが、最近では安定化を正方晶領域でおこなうこともできるようになったらしい。(強靱性ジルコニア)こうすると正方晶の比率が大きくなり、正方晶→単斜晶による強靱性がますますパワーアップする。

## < 5 > 無機有機ハイブリッド

### 5. 1 無機有機ハイブリッドの理論

・ なぜ、無機有機ハイブリッドがいいのか

→無機化合物は高硬度なセラミックスとなるが、高温で融けず、融けたとしても成型が難しい。

→それにたいして有機ポリマーはさまざまな機能性をもっていて、またとけやすい

ので加工しやすいが、逆に製品化したものは高温 400~500°Cにすると使いにくく、また金属と比べても強度が弱い?が、変形しやすく(やわらかく)。  
→それぞれ長所と短所があるのであわせるとすばらしいものができるのではないか。

#### ・混ぜ合わせ方

無機ネットワーク(ナノシート(3次元)、ナノチューブ・ナノワイヤー、ナノ粒子)  
+  
有機ポリマー(天然・合成・無機高分子 ←大半は非晶質、鎖間の相互作用)

⇒有機ポリマーはもともとよく混ざりやすいが、無機ネットワークが大きすぎるとうまく混ざり合わない

⇒無機ネットワークは小さくて、しかもなるべく高分子のようにぐちゃぐちゃに絡み合っている非晶質のものがいい。

これらを混ぜ合わせるとき、①大体同数ぐらい混ぜ合わせる混ぜ合わせ方と ②一方を多量に入れて基盤とし、もう一方は少量だけ入れる という混ぜ合わせ方の2種類を紹介していた。①としては IPN, ガラスの形成(ゾルゲル法 ②としては Si(OH)表面シリル化、剥離によるナノシートの利用など に関して取り上げていた。ただし、こうやって本当に分類していたか定かでないので試験には余計なこと書かない方がいいかも・・・

②に関しては一方が主成分となるわけで、主成分となるほうはただ基盤となるだけで、物性は少量加えたものが決める場合(授業では日本人の中に少数のフランス人が入っていた場合はフランス人がリーダーになるといった例を挙げていた) と、主成分が物性を決め、少量加えたものはその物性を向上させたり、変えたりする働きがあるという2種類のパターンがあるらしい。授業でやった剥離による無機ナノシートの利用というのは後者の物性をかえるという性質だろうか。

5. 2で授業で取り上げた IPN、ガラス製法、剥離によるナノシートの利用について書く。

### 5. 2 無機有機ハイブリッドの応用

#### ①IPN(Interpenetrating Polymer Network) とガラスの製法

無機ネットワークの中に有機がしみこむ

・・・プリント中央上の Si-O のネットワークの図参照

Si-OH と C=O が結びつくことにより、向きの中に有機が入り込む。

## LPNの作り方

こういった構造物の生成に top down 方式化 bottom up 方式がある。

Top down はマクロな構造を切り出して目的物をつくる、bottom up はマイクロなものを積み上げていく。後者のほうがより化学的技術が必要で、しかしより精度の高いものが作れるといえる。それに対して Top down は物理と化学の技術を融合させた感じである。

## ゾルゲル法

ガラスには黒田先生のときにやったように網目形成酸化物と修飾酸化物がある。(中間酸化物も) このガラスに有機物を混ぜたものをつくる時には先に言ったような bottom up 形式ではつukれない。(なぜ?)しかし、通常のガラスを作るときみたく高温で融かしてガラスを作るといったやり方だと有機ポリマーの耐熱性が低いためにハイブリッド材料を作ることはできない。そこでゾルゲル法を行う。

ゾルゲル法は原料として無機金属塩(M(OR)<sub>n</sub> :たとえば Si(OCH)<sub>3</sub> みたいなやつ)を用いてそれを加水分解(先の例では Si(OH)<sub>3</sub> これは溶媒を除去したということ)してさらに重縮合(先の例では SiO<sub>2</sub> にすること)してゾルにする。これからだんだんと乾燥させていくとゲルができる。最終的に SiO<sub>2</sub> が得られればゲル化できるのだが、このように重縮合するにはエステルでは反応が進まず、重縮合しやすい OH 基に置換しなければならないから一度加水分解する。

①ゾル化：無機金属塩(アルコキシド) → 加水分解 → 重縮合(H<sub>2</sub>O とる)

②ゲル化：溶媒を除去していく

ゾルゲル法が無機有機ハイブリッドに用いられるのはそれが複合化しやすいからである。

## ②Si(OH)表面への有機物質付加、層状物質の剥離による無機有機ハイブリッド合成など Si(OH)表面への有機物質付加

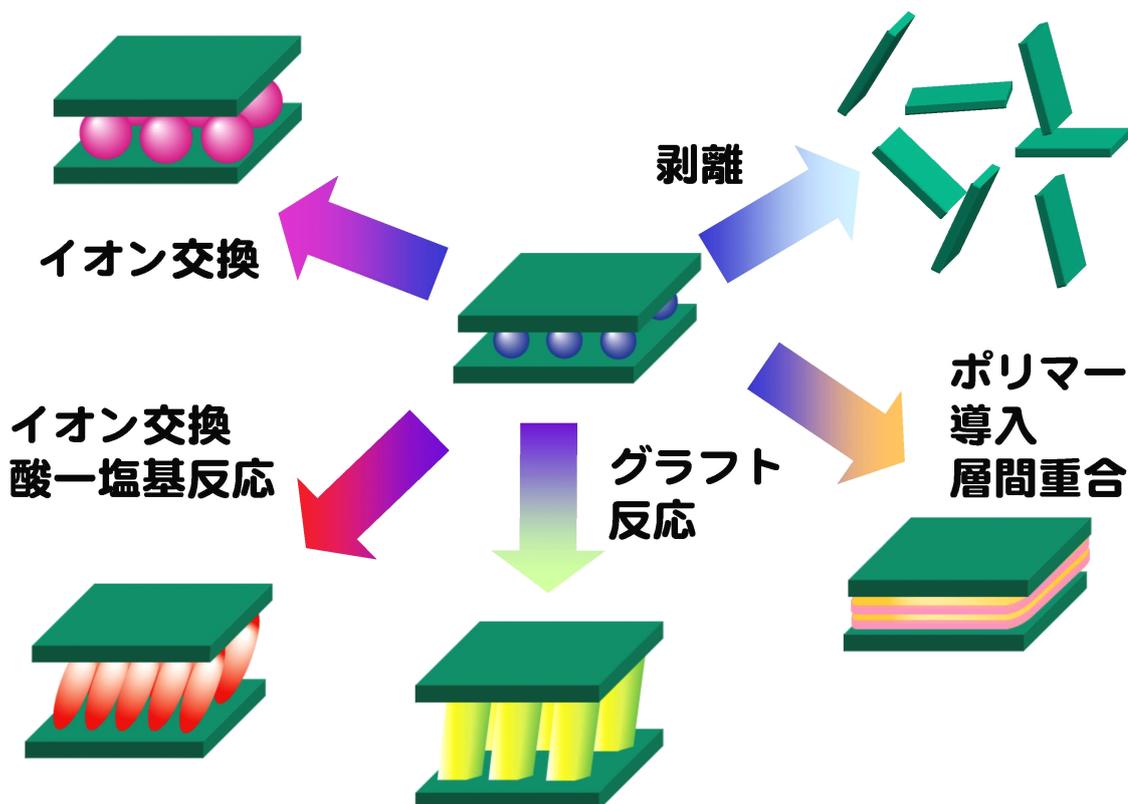
SiOH の表面に有機物質を付加させることができる。(菅ブリ右側参照)

SiOH を Si(OR)<sub>3</sub> にする(シリル化：シリル基というのは SiR<sub>3</sub>)

## 層状物質の剥離による無機有機ハイブリッド合成など

以下の図は菅原先生のホームページ [http://www.f.waseda.jp/ys6546/japanese/exp4\\_layers.html](http://www.f.waseda.jp/ys6546/japanese/exp4_layers.html) から拝借しました。

以下のように無機層状物質を使ってハイブリッドする方法にはいくつかある。授業では剥離について説明していた。剥離(exfoliated)とは無機層状物質を層状からはがしてばらばらにしていくことをいう。無機層状物質にポリマーを加えて、剥離という反応を起こすとこの層状物質の層が一枚一枚はがれる。これにより非常に薄い無機物質が得られる。



剥離した無機層状物質によって、ポリマーの強度などの性質を変えることができるらしい。

ちなみに粘土もこのような層状物質の一種で、これを剥離することもでき、また、有機ポリマーと混合させることもできる。

剥離については <http://www.nanonet.go.jp/japanese/mailmag/2006/128a.html> に結構詳しく書いてある。