【98】

氏　名（本籍）	中谷昌史（茨城県）
学位の種類	博　士（理　学）
学位記番号	博甲第 4238 号
学位授与年月日	平成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	**Synthesis and Magnetic Properties of Chemically Ordered $L1_0$-FePt Nanoparticles** （規則化 $L1_0$-FePt ナノ粒子の合成と磁気特性）

主　査	筑波大学教授	博士（工学）	寺西利治
副　査	筑波大学教授	理学博士	新井達郎
副　査	筑波大学教授	理学博士	大塩寛紀
副　査	筑波大学教授	理学博士	齋藤一弥

論文の内容の要旨

本論文は，次世代超高密度垂直磁気記録媒体として重要な FePt ナノ粒子の液相合成法の確立，ナノ粒子超格子の形成，およびその結晶構造と磁気特性に関する成果をまとめたものである。次世代超高密度垂直磁気記録媒体の材料として，保磁力が高く，一軸異方性定数が高い $L1_0$-FePt が有望視されている。したがって，液相合成による $L1_0$-FePt ナノ粒子の合成ならびに溶液プロセスを用いた超格子創製は，超高密度垂直磁気記録媒体の実現に必要不可欠である。本論文は，各種金属塩からの液相合成による FePt ナノ粒子の合成，自己組織化によるナノ粒子超格子の形成，水素吸蔵による低温結晶構造変化と強磁性変態をはじめて実証した。

本論文ではまず，鉄（Ⅲ）アセチルアセトナト（$Fe(acac)_3$）および白金（Ⅱ）アセチルアセトナト（$Pt(acac)_2$）を金属前駆体として用いることで，組成制御が容易で，再現性の高い単分散 FePt ナノ粒子合成方法の確立について検討した。ジ -n- オクチルエーテルに，$Fe(acac)_3$，$Pt(acac)_2$，オレイルアミンおよびオレイン酸を溶解し，1, 2- ヘキサデカンジオールにより 230 ～ 240℃で還元することにより，3.1nmFePt ナノ粒子を得ることに成功した。得られた粒子は粒径を保持したまま，Fe 含有量 23 ～ 67at.％の範囲で組成制御できることが分かった。透過型電子顕微鏡（TEM）観察の結果，ナノ粒子溶液の濃度の調整により，ナノ粒子は六方最密充填（hcp）構造，AB スタッキング構造，ABC スタッキング構造に自己組織化した。合成直後の FePt ナノ粒子は，化学的に不規則な fcc 構造をとっており，強磁性を示す $L1_0$ 構造へ変換させるため，各組成の FePt ナノ粒子を真空下 600℃で処理を行い，結晶構造変化について検討した。Fe 含有量が 34at.％以下および 67at.％以上の場合は規則化が起こらないが，39 ～ 64at.％の範囲で規則化が進行することが確認された。また，室温で保磁力を測定したところ，Fe：Pt＝53：47 の組成比のものが最も高い保磁力を示した。これらのことから，効果的な規則化のためには，Fe：Pt 組成比が 1：1 に近い値をとることが必要であることが分かった。しかしながら，3.1 nm という微小なナノ粒子を高温処理しているため，粒子同士の融合が生じており，基板上のナノ粒子の位置・大きさが保持されない欠点がある。3.1 nmFePt ナノ粒子は，表面エネルギーの高さ，超常磁性限界の観点から，磁気記録材料としては粒径が小さすぎる。そこで，

大過剰の配位子（オレイルアミンおよびオレイン酸）中に $Fe(acac)_3$ と $Pt(acac)_2$ を加え，ヘキサデカンジオールにて 240 ～ 250℃で還元したところ，5.1 nm $Fe_{49}Pt_{51}$ ナノ粒子を得ることに成功した。配位子と金属イオンとの錯形成が核生成速度を低下させたためだと考えられる。得られた FePt ナノ粒子は自己組織化により，アモルファス炭素基板上で六方晶超格子を形成することが確認された。この超格子を真空中 400～700℃で熱処理したところ，3.1 nm FePt ナノ粒子に比べ，粒子同士の融合を抑えながら規則化が進行することが分かった。

FePt ナノ粒子を規則化する際，高温処理することで配位子が焼失し粒子同士の融合が生じてしまうため，低温で規則化する新しい方法が必要とされる。そこで，新しい低温規則化方法として，水素を FePt ナノ粒子に吸蔵･放出させることで金属原子の拡散を促進させ，低温で規則化を進行させる方法を検討した。5.1 nm $Fe_{49}Pt_{51}$ ナノ粒子を用い，室温での水素吸蔵特性を調べたところ，FePt ナノ粒子は室温で水素を吸蔵することが確認された。そこで，$Fe_{49}Pt_{51}$ ナノ粒子を水素圧 0.1 ～ 10 MPa，温度 280 ～ 400℃で 30 分～ 5 時間処理した。まず 10 MPa の水素圧下，400℃，3 時間処理を行うと，$Fe_{49}Pt_{51}$ ナノ粒子は fcc 構造から $L1_0$ 構造に完全に規則化した。水素処理後のサンプルは，室温で 8 kOe の非常に高い保磁力を示し，このような低い温度で規則化し高保磁力を示したのは本研究が初めてである。しかしながら，処理温度の高さから粒子の融合を防ぐことはできなかった。そこで処理温度を 300℃前後まで下げ，10 MPa の水素圧下，1 時間処理を行うと，処理温度の上昇とともに，（111）ピーク位置が高角度側に移動し，結晶内において Fe 原子と Pt 原子の拡散・再配列が促進されていることが確認された。また，300℃以上では規則化ピークが鮮明に現れ始めていることが確認された。さらに水素圧力を 0.1 MPa（加圧値）まで下げたところ，処理時間を増加させるに従い，（111）ピーク位置が高角度側に移動しており，0.1 MPa という低水素圧下においても原子の拡散が促進され規則化が進行していることが分かった。処理時間 5 時間では，明確な規則化ピークが確認され，室温における保磁力も 2.9 kOe に到達した。また，低温・低圧条件下では，XRD パターンのピーク半値幅も目立って狭まることがなく，粒子同士の融合が抑制されたものと考えられる。これらのことから，水素の FePt ナノ粒子への吸蔵・放出により，fcc-FePt ナノ粒子内で fcc 構造の歪みを解消するように金属原子の拡散が促進され，300℃程度の低温でも規則化が進行することを明らかにした。

次に，磁性ナノ粒子の磁気デバイスへの応用として，ナノコンポジット磁石の創製について検討した。ナノコンポジット磁石ナノ粒子は硬質・軟質磁性相の相互作用から最大エネルギー積の非常に高い永久磁石として期待されている。本論文では，5 nm Pd ナノ粒子表面に γ-Fe_2O_3 相を異方的に成長させた相分離構造 Pd/γ-Fe_2O_3 ナノ粒子の作製に成功し，得られた Pd/γ-Fe_2O_3 ナノ粒子を還元雰囲気下で焼成することで，軟磁性相である α-Fe 相中に硬磁性相の $L1_0$-FePd ナノ粒子が形成したナノコンポジット磁石ナノ粒子の合成に成功した。さらに，3d 遷移金属／貴金属ナノ粒子合成二関する一連の研究において，結晶性 Co_9S_8 相と非晶性 PdS_x が異方的に相分離したナノ粒子（ナノどんぐり）や三相が異方性相分離した硫化 PdCoPd ナノ粒子（ナノピーナッツ）の合成にも成功した。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文では，各種金属塩からの液相合成による FePt ナノ粒子の合成，自己組織化によるナノ粒子超格子の形成，水素吸蔵による低温結晶構造変化と強磁性変態に関して，多くの知見を得ることに成功した。超常磁性限界を超える強磁性 $L1_0$-FePt ナノ粒子の合成は，Fe（Ⅲ）イオンおよび Pt（Ⅱ）イオンの還元速度を低下させることにより実現したものであり，また，FePt ナノ粒子の水素吸蔵能の発見によりナノ粒子の低温規則化可能になったものである。この合成法ならびに低温規則化法の利用により，強磁性 $L1_0$-FePt ナノ粒子の超高密度垂直磁気記録媒体への展開を大きく前進させたと考えられる。これらの研究成果は大きな学

術的貢献であり，物理化学分野の新しい可能性を切り開いた極めて価値の高い論文である。

よって，著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。