

| | | | |
|---------|-------------------------------|--------|---------|
| 氏名(本籍) | ま みや ひろ あき 間 宮 広 明 (茨 城 県) | | |
| 学位の種類 | 博 士 (工 学) | | |
| 学位記番号 | 博 乙 第 1885 号 | | |
| 学位授与年月日 | 平成14年12月31日 | | |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第2項該当 | | |
| 審査研究科 | 数理物質科学研究科 | | |
| 学位論文題目 | 磁性体ナノ粒子の超常磁性と磁気秩序 | | |
| 主査 | 筑波大学教授 | 工学博士 | 喜 多 英 治 |
| 副査 | 筑波大学教授 | 工学博士 | 名 取 研 二 |
| 副査 | 筑波大学教授 | 理学博士 | 大 塚 洋 一 |
| 副査 | 筑波大学助教授 | 博士(理学) | 有 馬 孝 尚 |
| 副査 | 京都大学教授 | 工学博士 | 常 次 宏 一 |

論 文 の 内 容 の 要 旨

本研究は、強磁性体の巨視的な意味での大きさをナノサイズに近づけたとき、バルクとは異なるの挙動が観測されるが、それを量子力学や統計力学に基づき正しく解釈することを目的としている。ナノテクノロジーが一般的な関心を引く以前から、強磁性材料分野ではサイズ効果の重要性が認識されていた。それは主に熱揺らぎの磁気異方性に対する効果であり、「超常磁性」という言葉で約半世紀の研究の歴史を持つ。統計力学的な古典的解析はすでに確立した手法のように思えたが、その解釈には実際上の問題が隠されていることがこの研究で明らかにされた。

この研究では、比較的粒子径のそろった微細強磁性粒子を対象に、その粒子間距離を調節することにより試料に関わる様々な環境や状況を実現している。粒子間の距離を充分に取った試料を相互作用のないモデル試料とし、従来の超常磁性理論に磁気異方性の影響を正しく取り込むことにより、磁氣的性質をうまく解釈した。また動的な帯磁率の周波数依存性についても安易に「相互作用」に頼らず、熱平衡状態の実現の観点から実験結果を解き明かした。量子力学的な磁気モーメントのトンネル効果として注目される巨視的量子トンネル現象として報告される多くの事例についても、その多くが古典的な緩和現象で説明できる事を示した。また粒子濃度の濃い試料において位置の自由度を制御して、位置が固定された場合にはスピングラス的な磁気秩序状態を確認し、位置の自由度が残る場合には新しい秩序状態を見いだした。

粒子径のそろった試料の作製はナノ磁性材料の研究の質を左右する。粒子の不均一性は磁性体ナノ粒子が示す多様な振舞の本質を解明する上で大きな障害となっていた。またその例はこの研究でも明らかに示されている。粒径分布の少ない試料として、本研究では界面活性剤を添加した環境で合成された窒化鉄ナノ粒子、サイズ選別された赤磁鉄鉱ナノ粒子、あるいは生体内でフェリチン中に生成したほぼ均一なオキシ水酸化鉄ナノ粒子を用いることで対処している。これら試料調整法については第2章で、基本的な測定手法が第3章で述べられている。この研究での測定手段における工夫は、平衡状態にある磁化を正しく判断する手法にある。緩和の遅さが平衡状態に関する観測の困難さを与えるが、緩和曲線の収束から平衡状態の振舞を推測する手法や初期状態と終状態に着目した緩和曲線の比較から平衡状態への到達を検証する手法を考案した。

もっとも古典的で研究例も多い孤立系磁性ナノ粒子の磁期的挙動に関する研究が、第4章で述べられている。こ

の章では超常磁性として熱揺らぎを受ける磁化が凍結するブロック温度より上の温度で、しばしば磁化曲線がランジュバン関数からはずれ、(磁場) / (温度) によるスケール則からはずれることに焦点を当てている。この現象は多くの場合、粒子間の磁氣的相互作用として片づけられてきた。筆者は磁気異方性を組み入れた考察から、影響が限定された磁場と温度範囲に現れることを示し、相互作用が必要ないことを明らかにした。同時に従来手法の適用限界を考察し、その範囲を明確に示した。

次ぎに個別粒子の超常磁性と関係が深く、低温域で実現されると考えられている巨視的な量子論的振舞について研究がなされている。理論予測と実験・解析結果の詳細な比較を行い、既存の磁化曲線の解析法や緩和時間の推定を丹念に行った結果が第5章にまとめられている。磁性体ナノ粒子における巨視的量子トンネル現象に起因すると解釈されてきた、温度に依存しない緩和率や緩和現象の特異な磁場依存性の起源を再検討した。その結果、これらは古典論的な熱活性化過程による緩和として理解できることが明らかとなった。これは巨視的量子現象の観測という重大な結果を、安易な解析から導くことのない様に警告を与えるものである。

高濃度に集合させたナノ粒子の磁性についての研究が第6章と第7章に記述されている。強磁性体ナノ粒子がランダムに集積した系では、最長緩和時間や非線型磁化率の臨界発散とその特異点以下の温度領域において温度に依存しない平衡状態の磁化を見出すことができた。これらはスピングラス的秩序化に伴う振舞として解釈された。この秩序相の特徴は液滴描像による予測とよく一致した。また、位置の自由度を伴う強磁性体ナノ粒子の集積系では、希薄な系において相分離を、濃厚な系において強磁性的秩序の兆候を見出した。このように、量子論的性質に関しては磁極の向きが混じり合った磁性体ナノ粒子を見分けるための手法を考察するに止まったものの、集団的性質に関しては砂鉄の山のようなランダムな集積系や動き回る磁性体ナノ粒子が統計力学の予測通りの長距離秩序を持つことを明らかにした。

審 査 の 結 果 の 要 旨

この論文は論文の要旨に述べたように、最近急激に知名度の上昇したナノテクノロジーのなかで、大きな分野を占めるナノ構造(ナノ粒子)強磁性材料を扱っている。

サイズがミクロンからナノメートルに近づくに従い、磁性材料は大きくその性質を変えることは約50年前から知られていた。その現象は数千個の原子が磁気モーメントを揃えたままその方向が定まらず揺らぐことから「超」常磁性と名付けられ、解釈は古典的な理論でおおむねうまく行われた。超常磁性は長年、磁気記録における雑音や磁気テープの転写の原因となり、ネガティブな現象という印象が強く系統的な研究は多くは見られない。一つは粒子のサイズ分布があると明快な議論が困難であると考えられ、解釈の不明瞭さの原因となっていた。最近、超高密度磁気記録の記録波長が、理論限界である熱揺らぎによる超常磁性のサイズに近づいたことから、この現象に対する注目度は上がっている。

この研究では、議論の不明快さの原因を順に除去し、従来の解析の不備な点を洗い出し適用の限界を明確に示している。試料については窒化鉄の微粒子を用いている。この試料の特徴は粒子径の分布が小さいことである。ただし磁気モーメントの大きさと磁気異方性については、ある範囲の不確実性が残る。その点では不利な点が予想されるが筆者は粒子径の分布が特性の大部分を支配し、他の物理定数の影響が許容内であることを示して研究を進めている。

第4章では、誰もが相互作用にその原因をゆだねる現象を緻密な考察により磁気異方性の影響と結論付け、従来の解析手法の適用限界を分かりやすく示した価値は大きい。また解析の前提となる熱平衡状態での磁化を得るための指針を与えた事も重要な結果である。他の結果については細かくは講評しないが、いずれも緻密な実験に基づき慎重に考察されている。

この論文の内容はすでに世界的に定評のあるレター雑誌に出版されて、十分な国際的評価を受けている。新物

質や新理論の発見というような派手さはないが、従来の安易な解析を諫め、超常磁性という現象を取り巻く広い範囲について正しい論理的な解釈を与えるものとして価値ある研究と判断する。近未来の超高密度磁気記録の限界を強い磁気異方性の材料で克服する動きが盛んな折り、超常磁性解析の重要性はますます高まるに違いない。解析において磁気異方性の重要性などを正しく示したことは、時を得た非常に価値ある研究であることを付け加えたい。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。