

フラワー型 Fe₃O₄ メソ結晶粒子の磁化分布の粒子形態依存性

Particle-morphology dependence of magnetization distribution for
flower-shaped Fe₃O₄ mesocrystalline particles

小林 悟¹⁾ 吉田 野乃花¹⁾ 山田 凌平¹⁾ リ カイ¹⁾
廣井 孝介²⁾ 熊田 高之²⁾ 元川 竜平²⁾
Satoru KOBAYASHI Nonoka YOSHIDA Ryohei YAMADA Hui LI
Kosuke HIROI Takayuki KUMADA Ryuhei MOTOKAWA

¹⁾岩手大学 ²⁾原子力機構

(概要)

偏極中性子小角散乱によりフラワー型 Fe₃O₄ メソ結晶粒子の磁化分布の磁場依存性を調べた。磁化のフーリエ変換解析から、磁化の磁場方向成分がゼロ磁場近傍で最小になる一方、磁場垂直方向成分が最大になることが分かった。2 体間距離分布関数の計算結果から、フラワーメソ結晶粒子を構成する微小粒子内だけでなく、微小粒子間、更にはフラワー粒子間の広範囲にわたって磁気相関があることが明らかになった。

キーワード： マグネタイト、フラワー粒子、中性子小角散乱、磁気相関

1. 目的

マグネタイト (Fe₃O₄) ナノ粒子は良好な磁気特性及び生体適合性を有することから、標的型薬物輸送、磁気温熱療法、磁気機械療法などの医療応用材料として精力的に研究が進められている。特に、微小ナノ粒子が結晶学的配向しクラスター化した Fe₃O₄ メソ結晶粒子は、微小ナノ粒子の集合的挙動によって磁気特性が制御可能であるため近年注目されつつある[1]。Fe₃O₄ メソ結晶は、同体積の固体粒子と比較して低い保磁力を持ち、微小ナノ粒子の微細化により更に保磁力の低減を図ることができること[1]、高周波磁場中での発熱効率の向上が報告されている[2]。従って、Fe₃O₄ メソ結晶の微細構造を制御し、保磁力等の磁気パラメーターを調整することで、医療応用のための機能特性の最適化が期待できる。

最近、我々はフラワー型の Fe₃O₄ メソ結晶粒子の磁気 1 次反転曲線 (FORC) 測定を行い、ナノフラワーの粒子形態と FORC 分布特性の相関を調べた[3]。その結果、合成反応時間と共にナノフラワー及び構成微小粒子のサイズが増大し、反応 20 時間以上で多孔質ナノ粒子に分裂するのに対応して、磁氣的硬化および粒子間磁氣的相互作用が増大することが分かった。しかし、微小ナノ粒子間の磁氣的相互作用の粒子形態依存性及びその磁場中特性は微視的に理解されていない。

本研究では、フラワー型メソ結晶粒子の偏極中性子小角散乱 (SANS) 実験を行い、ナノフラワー内の磁化分布の磁場依存性から粒子内・粒子間の磁氣的相互作用及び磁化機構を明らかにすることを目的とする。得られた知見は、医療を含む種々の応用分野において、より最適な機能特性を有するメソ結晶粒子の設計に役立つと期待できる。

2. 方法

ソルボサーマル法により合成したフラワー型 Fe₃O₄ メソ結晶粒子 (メソ結晶サイズ: 46 ± 4nm, 構成粒子サ

イズ：約 23nm) を用いた。Al ホルダー（試料スペース：φ 12mm×厚さ 0.5mm）に封入した粉末試料を冷凍機にマウントし、温度 $T=10\text{K}$ 、最大磁場 $B=\pm 1\text{T}$ の条件で偏極中性子小角散乱実験を行った。SANS 実験は、JRR-3 ガイドホールに設置の集光型偏極中性子超小角散乱装置 SANS-J-II を用いた。10m 配置 ($Q=0.02\sim 0.3\text{nm}^{-1}$)、2m 配置 ($Q=0.1\sim 2\text{nm}^{-1}$) の 2つの検出器配置[4]により $Q=0.02\sim 2\text{nm}^{-1}$ の範囲で SANS 強度を測定した。中性子スピンの偏極方向が印加磁場方向に対して上向き(+), 下向き(-)の場合の散乱強度 $I(Q)$, $I(Q)$ から磁化のフーリエ変換 $\tilde{M}(Q)$ を決定した。

3. 結果及び考察

図 1 (a), (b) にそれぞれ, $|\tilde{M}_z(Q)|^2$ および $|\tilde{M}_x(Q)|^2 + |\tilde{M}_y(Q)|^2$ の磁場依存性を示す。ここで, $|\tilde{M}_z(Q)|^2$, $|\tilde{M}_x(Q)|^2 + |\tilde{M}_y(Q)|^2$ はそれぞれは外部磁場に対して平行, 垂直方向の磁化成分のフーリエ変換である。磁場を最大磁場 $B=1\text{T}$ から下げていくと, $|\tilde{M}_z(Q)|^2$ は減少し, ゼロ磁場近傍で最小となる一方, $|\tilde{M}_x(Q)|^2 + |\tilde{M}_y(Q)|^2$ は逆にゼロ磁場近傍で最大を示すことが分かった。この結果は, 磁場減少とともに, 粒子内磁化の磁場方向からずれが大きくなり, そのずれがゼロ磁場近傍で最大になることを示している。また, $|\tilde{M}_z(Q)|^2$ および $|\tilde{M}_x(Q)|^2 + |\tilde{M}_y(Q)|^2$ の逆フーリエ変換から 2 体間距離分布関数を計算したところ, フラワー粒子径の 46nm 以上の距離に分布強度を持つことが分かった。この結果は, フラワーメソ結晶粒子を構成する微小ナノ粒子内だけでなく, 微小粒子間, 更にはフラワー粒子間の広範囲にわたって磁気相関があることを示している。今回は磁気相関が特に発達している最低温 $T=10\text{K}$ で実験を行ったが, 今後は, 医療応用を念頭に, 室温および変動磁場中での SANS 測定を行う予定である。

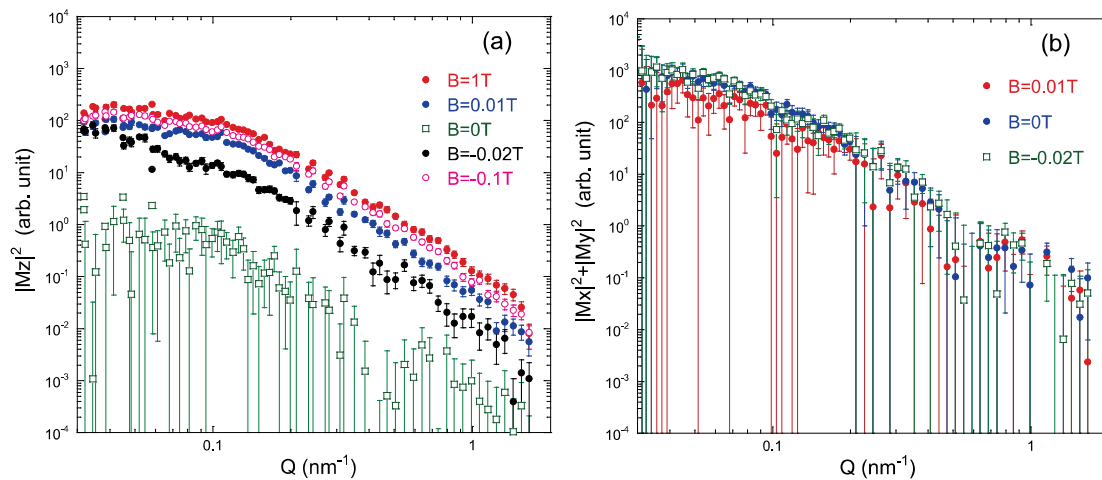


図 1. 偏極中性子散乱強度から決定した (a) $|\tilde{M}_z(Q)|^2$ および (b) $|\tilde{M}_x(Q)|^2 + |\tilde{M}_y(Q)|^2$

4. 引用(参照)文献等

- [1] B. C. Park, J. Cho, M. S. Kim et al., Nat. Commun. vol.11 (2020) 298.
- [2] S. Pourmiri et al., AIP Adv. vol.9 (2019) 125033.
- [3] S. Kobayashi, S. Yamaya, J. Mag. Mag. Mater. vol.524 (2021) 167656.
- [4] T. Kumada et al., J. Appl. Cryst. 56 (2023) 1776–1783.
- [5] S. Kobayashi et al., J. Mag. Mag. Mater. 569 (2023) 170410.