

## Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中空サブミクロン粒子における磁気渦の磁化機構

Magnetization mechanism of a magnetic vortex for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow submicron particles

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

<sup>1)</sup>岩手大学 <sup>2)</sup>原子力機構

### (概要)

中空粒子における磁気渦構造の3次元磁化分布を明らかにするため、粒径420nmのFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>中空サブミクロン粒子について偏極中性子小角散乱実験を行った。核散乱長密度および磁化のフーリエ変換解析から、結晶学的な中空粒子形態と比較して、粒子内の磁場方向の磁化成分がより球状に近い分布を持っていることが分かった。また、実験を行った $B=1\text{T}$ と $0.04\text{T}$ の磁場範囲内においては粒子内磁化の磁場方向からのずれは非常に小さいことが分かった。

**キーワード：** マグネタイト、中空粒子、中性子小角散乱、磁気渦

### 1. 目的

マグネタイト (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ナノ粒子は良好な生体適合性を有することから、標的型薬物輸送や磁気温熱療法などの医療応用分野で精力的に研究が進められている。一方、高い飽和磁化、広範囲(50nm~1 $\mu\text{m}$ )での粒子サイズ制御可能性、高分散性、高発熱特性などの複合的観点から、磁気渦構造を有する磁性粒子が有用な機能性生体材料として近年注目されている[1]。特に磁性粒子が中空構造を持つ場合、粒子内部に薬剤を内包可能なため、高性能薬物輸送キャリアとしても期待できる。中空サブミクロン粒子の高機能・性能化には磁場中挙動の解明が必要不可欠であるが、従来研究は単磁区粒子( $<50\text{nm}$ )が殆どである。

最近、我々は粒子サイズ400~700nmのFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>中空サブミクロン粒子の磁化過程を明らかにするため、磁気1次反転曲線(FORC)測定を行い、① $T=10\sim 300\text{K}$ の広温度範囲で渦構造形成を示唆するダブルFORCピークがFORC図に現れること、②粒子サイズの増加とともに渦構造が安定化すること、を明らかにしてきた[2]。更に、マイクロマグネティクス計算から、単純な単一渦構造に加えて磁場中では渦巻構造や2重渦巻構造など多彩な渦構造形成が示唆されている[3]。室温・ゼロ磁場条件では渦構造が安定であることが電子線ホログラフィーから実験的に明らかになっているが[3]、磁場中での渦構造の微視的な反転機構とその温度依存性は理解されていない。特にFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>は $T_v\sim 120\text{K}$ にVerwey転移を持つため、磁気異方性の強さ及び対称性の違い( $T_v$ 以上:立方晶  $T_v$ 以下:単斜晶異方性大)を反映した磁気渦形成が期待できる。

本研究ではFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>中空サブミクロン粒子について広い $Q$ 範囲で偏極中性子小角散乱(SANS)実験を行い、磁気渦粒子内の3次元磁化分布の磁場依存性を明らかにすることを目的とする。得られた知見は磁気渦粒子を機能性医用材料に応用する上での性能改善や設計指針の確立に繋がると期待できる。

## 2. 方法

ソルボサーマル法により合成した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中空球状粒子(平均外径 420nm, 内径 210nm)の粉末試料を用いた。Al ホルダー(試料スペース:  $\phi 10\text{mm} \times$  厚さ 1mm)に封入した粉末試料について、室温及び最大外部磁場  $\pm 1\text{T}$  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 ( $Q=0.02 \sim 0.3\text{nm}^{-1}$ ), Focusing ( $Q=0.002 \sim 0.06\text{nm}^{-1}$ ) の2つの検出器配置[4]により、 $Q=0.002 \sim 0.3\text{nm}^{-1}$  の  $Q$  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、核散乱長密度のフーリエ変換  $\tilde{N}(Q)$ , 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) に  $|\tilde{N}(Q)|^2$  の結果を示す。多重散乱の影響により超小角領域の SANS 強度を正しく評価することができなかつたため、ここでは 10m 配置の結果のみを示す。 $Q > 0.08\text{nm}^{-1}$  の領域で、 $Q^4$  に従って  $|\tilde{N}(Q)|^2$  が減少するが、 $Q \sim 0.12\text{nm}^{-1}$  付近から傾きが緩やかになる傾向が見られた。 $Q=0.12\text{nm}^{-1}$  は実空間では約 50nm に相当すること、中空球状粒子は約 56nm の小粒子で構成されたメソ結晶であることを考慮すると、 $|\tilde{N}(Q)|^2$  の傾きの変化は中空粒子表面の凹凸を反映していると解釈できる[5]。図 1 (b) に  $B=1\text{T}$  および  $0.04\text{T}$  における  $|\tilde{M}_z(Q)|^2$  を示す。 $Q=0.08 \sim 0.3\text{nm}^{-1}$  の範囲で  $Q^4$  に従って  $|\tilde{M}_z(Q)|^2$  が減少する振る舞いが観測された。この結果は、結晶学的な中空粒子形態と比較して、粒子内磁化の磁場方向成分はより球状に近い分布を持っていることを示している。また、 $|\tilde{M}_z(Q)|^2$  の強度が  $B=1\text{T}$  と  $0.04\text{T}$  で大きく変化していないが、これは  $B=0.04\text{T}$  の弱磁場でも磁化の磁場方向成分が大きく残存していることを意味している。今後は多重散乱の影響を排除するため、厚みを極力薄くした試料について SANS 実験を行い、超小角領域における  $\tilde{N}(Q)$  および  $|\tilde{M}_z(Q)|^2$  を評価する予定である。

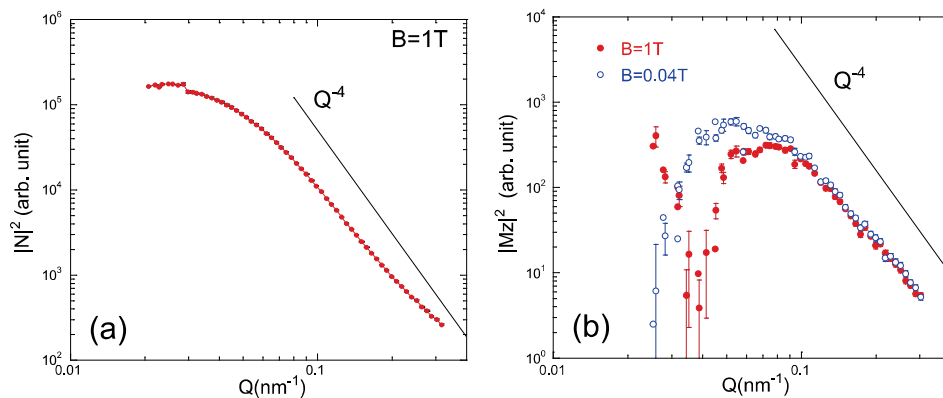


図 1. 偏極中性子散乱強度から決定した (a)  $\tilde{N}(Q)$  および (b)  $|\tilde{M}_z(Q)|^2$

## 4. 引用(参照)文献等

- [1] N. A. Usov, et al., Sci. Rep. vol. 8 (2018) 1224.
- [2] M. Chiba, S. Kobayashi, et al., J. Mag. Mag. Mater. vol.512 (2020) 167012.
- [3] N. Hirano, S. Kobayashi, et al., Appl. Phys. Lett. 119 (2021) 132401.
- [4] T. Kumada et al., J. Appl. Cryst. 56 (2023) 1776–1783.
- [5] S. Kobayashi et al., J. Mag. Mag. Mater. 569 (2023) 170410.