

MnGd_xFe_{2-x}O₄ ナノ微粒子の Fe 吸収端局所構造解析

Local structure analysis of Fe absorption edge of MnGd_xFe_{2-x}O₄ nanoparticles

青木孝太, 児玉慶太, 濱田颯太, 梨本健太郎, 小原健太郎, 中澤健太

坂本尋, 坂本壮, 新居和音, 森脇智将, 山本陸, 一柳優子*

横浜国立大学, 〒240-8501, 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

Kota Aoki, Keita Kodama, Sota Hamada, Kentaro Nashimoto, Kentaro Ohara, Kenta Nakazawa

Jin Sakamoto, Takeshi Sakamoto, Kazune Nii, Tomomasa Moriwaki, Riku Yamamoto, Yuko Ichiyanaqi*

Yokohama National Univ., 79-5 Tokiwadai Hodogaya-ku Yokohama, 240-8501, Japan

1 はじめに

昨今、ナノメートルオーダーを持つ磁気微粒子は、医療分野での幅広い応用に向けた試みが盛んに行われている。例えば、磁氣的性質をもつ微粒子をトレーサーやMRI造影剤として利用し患部の場所を特定することや、外部から磁気微粒子に磁場を印加した時の発熱を利用した磁気温熱療法(Magnetic Hyperthermia)などが挙げられる。先行研究では MnFe₂O₄ ナノ微粒子は磁気緩和損失による発熱を起こし、磁気ハイパーサーミア効果が高いことが確認できた[1]。本報告では発熱量の増大に向け最大磁化の向上を目指し Gd をドーブした MnFe₂O₄ ナノ微粒子を作製し、構造解析や磁気特性を測定した。さらに、X線吸収微細構造(XAFS)から電子状態を解析し、磁気特性との相関関係を調べ、粒子の応用可能性を検討した。

2 実験

MnCl₂ · 4H₂O、FeCl₂ · 4H₂O、GdCl₃ · 6H₂O、Na₂SiO₃ · 9H₂O 水溶液を mol 比がそれぞれ 1.0: x: 2.0-x: 3.0 (x = 0, 0.05, 0.10) の割合で秤量し、混合させて SiO₂ で包含された MnGd_xFe_{2-x}O₄ ナノ微粒子の前駆体を作製し、1123 K で焼成した。作製した微粒子に対して、粉末 X 線回折(XRD)と蛍光 X 線分光(XRF)を用いて同定し、XAFS により局所構造解析を行った。また、磁気特性を調べるために、SQUID 磁束計を用いて磁化測定を行った。XAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory の BL-9C にてペレット状にしたサンプルを用いて透過法で行った。

3 結果および考察

XRD 測定の結果より、全ての試料が単層のスピネル構造であることが確認でき、ミラー指数でピークを同定することができた。また、ピーク形状より粒径を見積もった結果、18 nm 程度の粒径に調整することができていることが分かった。

3.1 XAFS 測定

作製サンプルと標準試料で 7105 ~ 7160 eV のエネルギー領域における Fe K-edge XANES スペクトル(Fig.1)を測定した。その結果、作製したサンプル(MnGd_xFe_{2-x}O₄-SiO₂)は γ-Fe₂O₃ と近い位置でピークを持ち、2 価と 3 価の Fe イオンを持つ Fe₃O₄、MnFe₂O₄ と比較して高エネルギー側でピークを持つことが分かった。これより、Fe イオンはほぼ Fe³⁺として配位していると考えられる。

また、ほとんどすべての試料で 7112 eV 付近の pre-edge ピークが確認でき、Fe 原子周辺では対称性が低下していると考えられる。このことから、Fe³⁺の一部が B サイトから A サイトへ移動したことにより、酸素欠損を引き起こしているためであると推測できる。

3.2 EXAFS 測定

次に EXAFS スペクトルを測定し、フーリエ変換を行った(Fig.2)。中心元素からの 1.5 Å 付近のピークは最近接原子である酸素イオン、2.6 Å, 3.1 Å 付近のピークはそれぞれ、第二近接原子である B サイトの Fe イオンとの配位、第三近接原子である A サイトの Fe イオンとの配位を示している。MnFe₂O₄_std と比較すると 3.1 Å ピークに対し、2.6 Å のピークが大きくなっていることから、作製した粒子は A サイトへの配位が減少し、B サイトへの配位が増加していると考えられる。また、Gd をドーブした粒子の第三近接原子由来のピークは、MnFe₂O₄ と比べ、0.3 Å ほど大きく 3.4 Å 付近にシフトした。この差は Fe と Gd のイオン半径の差に等しい。つまり、ドーブした Gd は A サイトの Fe イオンと置換して配位していると考えられる。

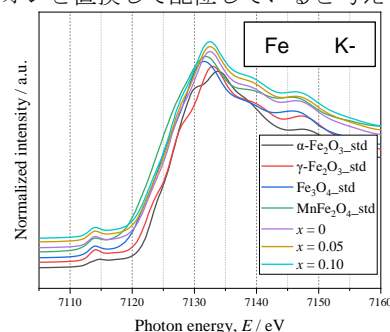


Fig.1 Fe-Kedge の XANES スペクトル

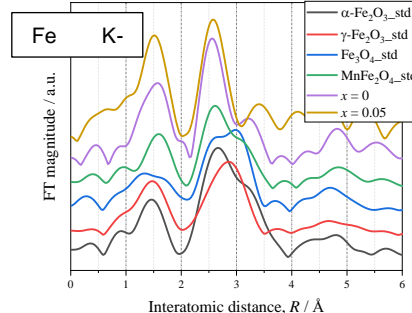


Fig.2 Fe-Kedge の EXAFS スペクトルのフーリエ変換

4 まとめ

独自の湿式混合法を用いて SiO₂ 包含された 18 nm の Mn-Gd ferrite の作製に成功した。XAFS 測定の結果、作製サンプルについて不純物なく作製出来ており、Mn イオンの 90%が 2 価で A サイトに配位、残りの 10%が 2 価で B サイトに配位していると考えられ、Fe イオンが残りのサイトを埋めていると考えられる。つまり 90%正スピネルの MnFe₂O₄ 状態であることがわかった。さらに、ドーブした Gd は A サイトの Fe と置き換わっていることがわかった。

参考文献

[1] D. Shigeoka, Y. Ichihara et al. Journal of Applied
Physics 117, 17D157 (2015)
[*yuko@ynu.ac.jp](mailto:yuko@ynu.ac.jp)