

Zn ドープ Mn-ferrite 磁気ナノ微粒子の XAFS 解析と磁気特性

XAFS analysis and magnetic properties of Zn-doped Mn ferrite magnetic nanoparticles

長谷川万里萌, 坂本壮, 新居和音, 藤田陽平, 森脇智将, 天野広希, 阿部凌大, 葛井遼, 楠本悠羽, 下釜知也, 安澤颯介, 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

Marimo Hasegawa, Takeshi Sakamoto, Kazune Nii, Yohei Fujita, Tomomasa Moriwaki, Hiroki Amano, Ryota Abe, Ryo Katsui, Yu Kusumoto, Tomoya Shimogama, Sosuke Yasuzawa, and Yuko Ichiyanagi*

Yokohama National University, 79-5 Tokiwadai Hodogaya ward, Kanagawa 240-8501, Japan

1 はじめに

スピネル型フェライトの中で飽和磁化が最も高い Mn-ferrite に Zn をドープした Mn-Zn ferrite は、新規がん治療法として研究されている磁気ハイパーサーミアの発熱媒体として優れていることが分かっている[1]。スピネル構造の磁性体は A-site と B-site の磁気モーメントの差によって自発磁化が発現するため、磁気特性を解析するにあたり、各元素のサイト配位率を解析することは重要である。本研究では、組成の異なる Mn-Zn ferrite を作製し、局所構造解析を行い、スピネル構造のサイト配位率の算出を行った。

2 実験

$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液をモル比がそれぞれ $1-x : x : 2 : 3$ ($x = 0, 0.2, 0.6$) の割合で秤量し、混合、乾燥させたのち焼成し、アモルファス SiO_2 で包含された $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 磁気ナノ微粒子を作製した。作製した試料に対して、粉末 X 線回折(XRD)測定と蛍光 X 線分析(XRF)を行い、目的の試料ができていないことを確認した。次に、XAFS 測定から局所構造解析を行った。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。得られたスペクトルに対して、解析ソフトの Athena、Artemis を用いて解析を行い、スピネル構造のサイト配位率を算出した。

3 結果および考察

XRD 測定の結果から、作製した粒子はすべて単層のスピネル構造であることを確認した。また、FP 法を用いて平均粒径を算出したところ、約 11.5 nm に統一できていることを確認した。また、XRF 測定の結果から、 $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.6$) がおおむね秤量通りに作成できていることを確認した。以上より、目的の $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 磁気ナノ微粒子の作製に成功していることがわかった。

次に Mn K 吸収端、Zn K 吸収端、Fe K 吸収端について XAFS 測定を行い、局所構造解析を行った。Zn K 吸収端の XANES スペクトルから作製したすべて

の試料において Zn が 2 価で存在していることが分かった。また、Mn K 吸収端の結果から、作製した試料中の Mn は 2 価と 3 価が存在することおよび Fe K 吸収端から試料中の Fe は 2 価と 3 価が存在することを確認した。EXAFS の解析によりサイト配位率を算出した結果を表 1 に示した。 MnFe_2O_4 と $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ については、Mn イオンは約 8 割が A-site に存在していることを確認した。また、 $\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ については、Mn は約 3 割が A-site に配位していることがわかった。Mn ferrite について、Mn は 80 % が A-site に配位することや Zn は A-site に 100 % 配位することが知られており[2]、 $\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ については、A-site に 100 % 配位する Zn を多量にドープしたことで、Mn の配位率に影響を与えたものと考えられる。

表 1: スピネル構造におけるサイト配位率

		A-site (%)	B-site (%)
MnFe_2O_4	Mn	82	18
	Fe	18	82
$\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Mn	83	17
	Zn	100	0
	Fe	7	93
$\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Mn	33	67
	Zn	100	0
	Fe	32	68

4 まとめ

独自の湿式混合法を用いて Zn ドープ Mn-ferrite 磁気ナノ微粒子を作製した。XAFS 測定の結果を用いてスピネル構造のサイト配位率を算出した。 MnFe_2O_4 と $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ については、Mn は A-site に約 80 %、Zn は A-site に 100 % 配位していることを確認した。

参考文献

[1] T. Kondo, Y. Ichiyanagi *et al.*, Appl. Phys. 117, 17 (2015).

[2] E. Kravsov *et al.*, Phys. Rev. B, 74, 104114 (2006)

*yuko@ynu.ac.jp