

## カーボンナノチューブに内包された FePt 微粒子の組成制御

前田知樹, 牟田亮, 高瀬祥, 藤原裕司, 佐藤英樹, 前田浩二, 神保睦子\*, 小林 正  
(三重大, \*大同大)

### Composition control of FePt particles in carbon nano-tube

T. Maeda, R. Muta, S. Takase, Y. Fujiwara, H. Sato, K. Maeda, M. Jinbo, T. Kobayashi, (Mie Univ, \*Daoud Univ)

#### 1. まえがき

FePt 微粒子はその組成や構造によって軟磁性や強磁性など様々な性質を示し、その応用範囲は広く、近年は医療分野への応用も広がっている<sup>1)</sup>。FePt 微粒子はカーボンナノチューブ (CNT) に内包させることで磁気力顕微鏡の探針や磁気ハイパーサーミアなどへの応用が期待できる。しかし、磁気力顕微鏡では高保磁力、磁気ハイパーサーミアでは低保磁力が適している等、応用形態により求められる磁性は異なる。そこで、本研究では CNT に内包された FePt 微粒子の組成を制御について検討した。

#### 2. 実験方法

FePt 合金触媒はマグネトロンスパッタリング装置により、Si 基板に成膜した。Fe ターゲット上に Pt チップを配置した複合ターゲットを使用しており、Pt チップの枚数により FePt 組成を制御した。CNT の成長には MPECVD 法を採用した。構造解析は TEM、SEM、磁気特性は AGM と VSM を用いて評価した。

#### 3. 実験結果

Fig.1 に CNT 先端に内包されている微粒子の代表的な TEM 画像を示す。触媒に用いた FePt の組成比は Fe77at.%Pt23at.% である。この画像から MPECVD 装置を用いて成長させた CNT の特徴である bamboo 構造が確認できる。本研究において CNT の成長が確認された基板では、全ての CNT 先端に微粒子の存在が確認されている。

Fig2 に TEM 画像から測定した CNT に内包されている微粒子の粒径ヒストグラムの比較を示す。FePt 触媒の組成比、Fe77at.%Pt23at.%の結果において、FePt 膜厚が増えるに従って分布のピークは減少しており、膜厚増加と粒径平均の減少が対応していることがわかる。本研究では水素処理時間、触媒金属は変えていないので、微粒子径の変化は触媒膜厚の変化が原因と考えられる。

触媒組成比 Pt23at.%と Pt0.8at.%のデータを比較すると、同じ膜厚であるにも関わらず、Pt0.7%の触媒を用いて作られた CNT 内包微粒子のほうが粒径の分散が抑えられていることがわかる。このことから、粒径分布に FePt 触媒の組成依存性があると考えられる。

当日は磁気特性の膜厚と触媒組成依存性およびさらに詳細な構造解析の結果について報告する。

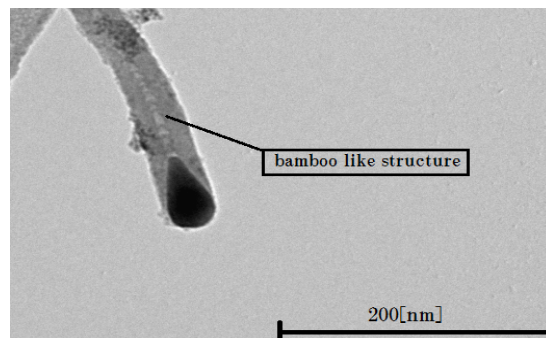


Fig.1 Typical TEM image of CNT which was grown on Si/FePt10nm.

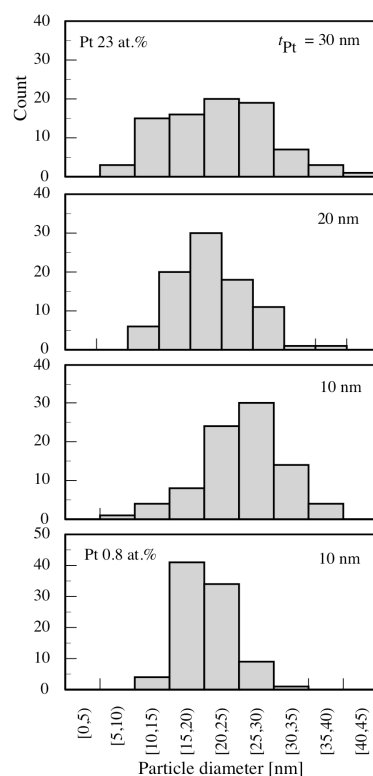


Fig.2. Distribution of diameter of FePt particles.

#### 参考文献

- (1) Q. A. Pankhurst, et al : Appl. Phys., 36, R167-R181(2003).

# 立方体形状 $L1_0$ -FePt ナノ粒子の基板上的での磁場配向に関するモデル計算

山本真平

(京都大学物質-細胞統合システム拠点)

Model Calculations on Magnetic Field Alignment of Cubic-Shaped  $L1_0$ -FePt Nanoparticles on Substrate

S. Yamamoto

(iCeMS, Kyoto University)

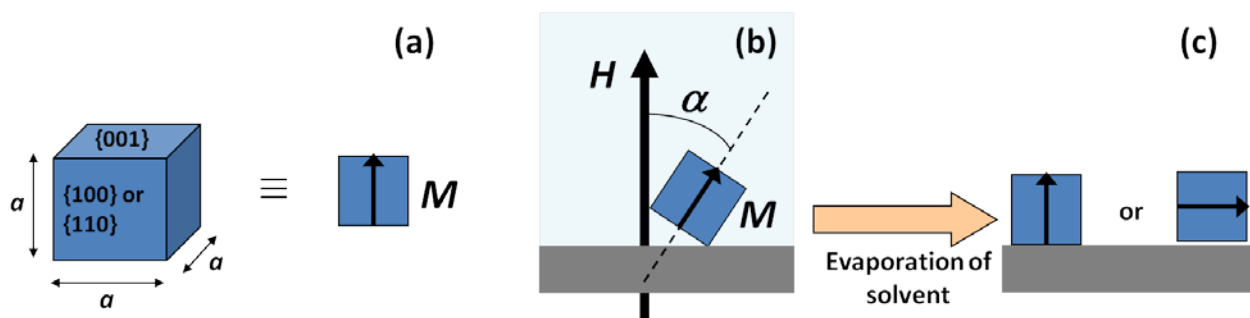
## はじめに

$L1_0$ 規則構造を有する FePt は CoCr 系合金の 10 倍以上も高い磁気異方性定数  $K_u$  (約  $7 \times 10^7$  erg/cc) を有することが知られており、そのナノ粒子は  $1 \text{ Tb/inch}^2$  を超える将来の超高密度記録媒体の有力な候補である。我々は“ $\text{SiO}_2$ -Nanoreactor 法”と呼ばれる全く新しい合成ルートを用いることにより、大きさが均一で磁気特性に優れ、かつ水溶液・有機溶媒に安定に分散する  $L1_0$ -FePt ナノ粒子を合成することに成功している<sup>1)</sup>。

$L1_0$ -FePt ナノ粒子の磁気記録媒体への応用を考えた場合、その磁化容易軸を基板垂直方向に配向させることは極めて重要な課題である。溶媒中に安定分散した  $L1_0$ -FePt ナノ粒子を基板上に展開し外部磁場で配向させる手法は簡便性に優れた利点を有するが、十分な配向度を得るためには  $100 \text{ T}$  以上もの極めて高い磁場が必要となる問題があった<sup>2)</sup>。本研究では、立方体形状を有する  $L1_0$ -FePt ナノ粒子の磁場配向に関するモデル計算を行い、得られた結果を球状  $L1_0$ -FePt ナノ粒子の場合と比較した。

## モデル

立方体形状  $L1_0$ -FePt ナノ粒子として、辺の長さが  $a$  (nm)、磁化容易軸が面に垂直となるモデル粒子を考える(Fig.1(a))。粒子の表面は適当な界面活性剤で被覆されており、溶媒に安定分散する。立方体形状のナノ粒子分散液を基板上に展開・溶媒を蒸発させることにより得られるナノ粒子は、基板表面に面で接することが知られている<sup>3)</sup>。粒子形状に由来する特徴であり、立方体形状  $L1_0$ -FePt ナノ粒子の場合も同様であると考えられる。そのため、球状粒子の場合とは異なり、溶媒蒸発後の粒子の磁化は基板に垂直または平行の配置しか取ることができない(Fig.1(b)および(c))。本発表では、磁化が基板に垂直となるために必要な角度条件( $\alpha$ , 溶液中で粒子の磁化と外部磁場のなす角度)および外部磁場条件について検討した結果を報告する。



**Fig. 1** (a) Schematic representation of (a) the cubic-shaped  $L1_0$ -FePt nanoparticle with an edge length of  $a$  nm, and the cubic-shaped  $L1_0$ -FePt nanoparticle on substrate (b) before and (c) after evaporation of the carrier solvent. Here,  $M$ ,  $H$  and  $\alpha$  represent magnetization of the particle, external magnetic field and the angle between  $M$  and  $H$ , respectively.

## 参考文献

- 1) S. Yamamoto et al., *Appl. Phys. Lett.* **87**, 032503(2005); S. Yamamoto et al., *Chem. Mater.* **18**, 5385(2006).
- 2) J. A. Bain and W. F. Egelhoff Jr *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 242508
- 3) 例えば S. Yamamuro and K. Sumiyama *Chem. Phys. Lett.* **418** (2006) 166.

# FePt@PbS-コア@シェル型ナノ粒子のサイズ制御と磁気特性

山本真平

(京都大学物質-細胞統合システム拠点)

Size-controlled synthesis and magnetic properties of FePt@PbS-core@shell nanoparticles

S. Yamamoto

(iCeMS, Kyoto University)

## はじめに

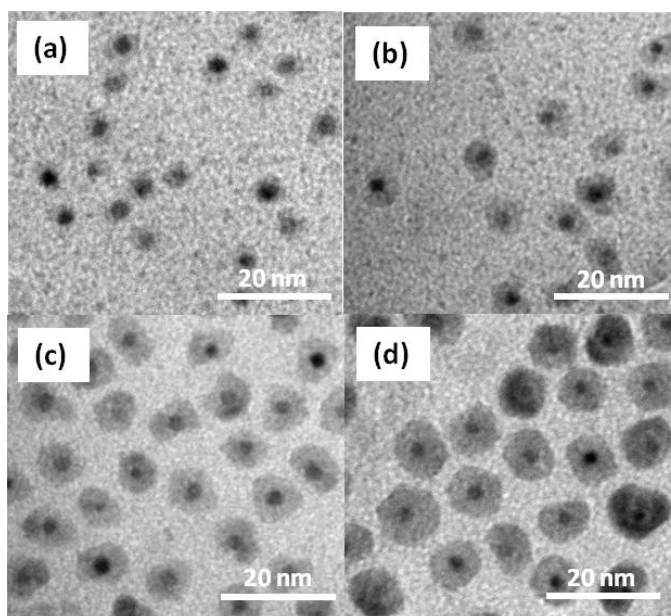
非磁性材料を用いた表面修飾により、磁性ナノ粒子の磁気特性を制御する試みは古くから研究されてきた<sup>1)</sup>。磁性ナノ粒子と非磁性材料ナノ粒子からなるヘテロダイマー型粒子では接触界面が小さいため磁気特性には余り変化が見られない。一方、磁性ナノ粒子表面を非磁性材料で被覆するコア@シェル型粒子では大きな接触界面を反映して、磁気特性が大きく変化する事が知られている<sup>2)</sup>。しかしながら、非磁性材料シェル形成による磁気特性変化に関しては報告されているものの、シェル相の膜厚の変化が及ぼす影響を検討した例はない。本研究では、FePt ナノ粒子の表面に様々な膜厚の PbS を被覆した FePt@PbS コア@シェル型ナノ粒子を合成し、その構造・磁気特性について評価した。

## 実験方法

コアとなる FePt ナノ粒子は、Sun らの方法<sup>3)</sup>で合成した直径 3.73 nm のものを使用した。FePt ナノ粒子表面での PbS シェル形成は、アルゴン雰囲気下、FePt ナノ粒子、PbO、オレイン酸、イオウをトリ-n-オクチルアミン中で反応させることにより行った。得られた試料の構造・磁気特性は、XRD 測定、透過型電子顕微鏡(TEM)観察、VSM による磁化測定等により評価した。

## 結果および考察

80-170°Cの異なる反応温度で PbS シェル形成反応を行った試料の TEM 像を Fig.1 に示す。いずれの反応温度においても FePt ナノ粒子表面に PbS シェルが生成しており、更に PbS シェル厚さが反応温度に強く依存していることが分かる。発表では合成の詳細及び構造・磁気特性について報告する。



**Fig. 1** TEM images of the FePt@PbS-core@shell nanoparticles prepared at (a) 80 °C, (b) 110 °C, (c) 140 °C, and (d) 170 °C for 20 min.

## 参考文献

- 1) 総説として、(a) Green, M. *Small* **2005**, *1*, 684. (b) Cozzoli, P. D.; Pellegrino, T.; Manna, L. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1195.
- 2) 例えば、(a) Lee, J.-S.; Bondnarchuk, M. I.; Shevchenko E. V.; and Talapin, D. V. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 6382. (b) Kim, H.; Achermann, M.; Balet, L. P.; Hollingsworth, J. A.; Klimov, V. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 544.
- 3) Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. *Science* **2000**, *287*, 1989.

## シリカ被覆マグネタイト粒子の作成および粒子間磁氣的相互作用評価

バラチャンドラン ジャヤデワン、福永 真夕、古川 逸朗、クヤ ジョン、宮村 弘、間宮 広明\*  
(滋賀県立大学、物質材料研究機構\*)

Preparation of Silica-coated Magnetite Particles and Evaluation of Their Magnetic Interaction  
Balachandran Jeyadevan, Fukunaga Mayu, Furukawa Etsuro, Cuya Jhon, Miyamura Hiroshi, Mamiya Hiroaki\*  
(The University of Shiga Prefecture, NIMS\*)

## 1. 緒言

近年、磁性ナノ粒子はがん温熱療法への利用が期待されている。しかし、磁気特性に起因する発熱量の評価や最適化を図る上で、粒子間の磁氣的相互作用が問題となっている。そのため、粒子間相互作用の無い状態での磁気特性評価が必要不可欠である。本研究では、マグネタイトナノ粒子(MNPs)表面を非磁性材であるシリカで被覆し、粒子間相互作用の影響を抑えることで、粒子本来の磁気特性の評価を試みた。

## 2. 実験方法

オレイン酸および1-オクタデセン中にゲーサイトを加熱することで MNPs を得た。合成した粒子をシクロヘキサンと IGEPAL® CO-520 の混合溶液に加え、その懸濁液を攪拌しながら、アンモニア水とオルトケイ酸テトラエチル(TEOS)を加え、粒子へのシリカ被覆を行った。作製した試料の粒径および形状評価には透過型電子顕微鏡(TEM)を用い、結晶構造解析にはX線回折(XRD)装置を用いた。また、表面状態解析にはフーリエ変換赤外分光(FT-IR)装置を用いた。磁気特性評価には、零磁場冷却/磁場中冷却での交流磁化率およびFORC(First Order Reversal Curve)図を用いた。

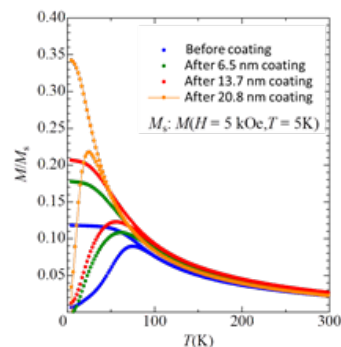
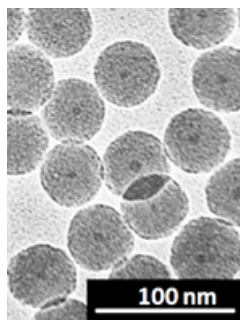


Fig. 1. TEM image of silica-coated MNPs (diameter of magnetite particles, 7.8 nm and silica shell thickness, 20.8 nm).

Fig. 2. Zero-field-cooled and field-cooled curves of silica-coated MNPs with an average diameter of 7.8 nm.

## 3. 結果と考察

合成した粒径 15.0 および 7.8 nm の MNPs を用いて、アンモニア水や TEOS の量、反応時間を変化させることで、膜厚 2.6–28.5 nm のシリカ被覆 MNPs の作製に成功した(Fig. 1)。また、シリカ被覆前後の MNPs の磁気特性を測定した結果、シリカ膜厚の増大と共に、零磁場冷却での温度—磁化率曲線のピーク温度(ブロッキング温度、 $T_B$ )が減少した(Fig. 2)。さらに、粒子間相互作用の評価方法である FORC 図解析においても、相互作用磁場  $H_U$  方向の幅が減少した (Fig. 3)。特に、粒径 7.8 nm の MNPs において、膜厚 20.8 nm のシリカ被覆を行った結果、相互作用の無い試料の作製に成功した。よって、試料の粒子間相互作用の影響を評価する手法として、FORC 図の解析が適切であることを実験的に証明した。さらなる磁気特性解析により、磁気温熱療法に用いる MNPs の設計について、新たな指針の考案が期待できる。

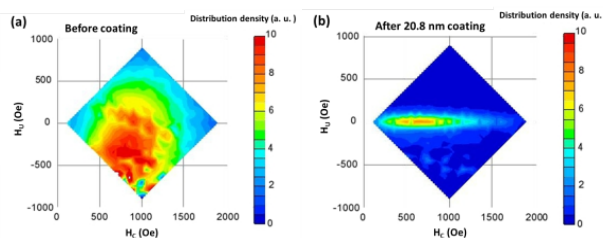


Fig. 3. FORC diagrams of MNPs (7.8 nm in diameter), (a) before and (b) after silica coating (shell thickness, 20.8 nm).