# 磁性ナノ粒子の構造に依存した磁気緩和の評価

大多哲史<sup>1</sup>, 宮澤良真<sup>1</sup>, 永田大貴<sup>2</sup>, 二川雅登<sup>1</sup>, 竹村泰司<sup>2</sup> (<sup>1</sup>静岡大学, <sup>2</sup>横浜国立大学)

# Evaluation of magnetic relaxations of magnetic nanoparticles depended on particle structure

S. Ota<sup>1</sup>, R. Mayazawa<sup>1</sup>, D. Nagata<sup>2</sup>, M. Futagawa<sup>1</sup>, and Y. Takemura<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Shizuoka University, <sup>2</sup>Yokohama National University)

#### <u>はじめに</u>

磁性ナノ粒子のがん温熱治療や磁気粒子イメージング(Magnetic particle imaging: MPI)といった医療応用を 考える際に、磁気緩和の評価は必要不可欠である。著者らは、シングルコア、マルチコア、鎖状構造の磁性 ナノ粒子について、交流磁化計測を実施し、双極子相互作用の影響で磁気異方性がマルチコア構造では低 下、鎖状構造では実行的に増加することを示した<sup>1)</sup>。また、高速で応答するパルス磁場を印加することで、 磁化の緩和過程を実験的に観測し、ネール緩和の後にブラウン緩和が生じる二段階の緩和現象を観測した <sup>2)</sup>。本研究では、超常磁性的なシングルコア(S1)、マルチコア(S2)、ナノフラワー(S3)、強磁性的なシ ングルコア(S4)、立方構造(S5)という異なる5つの構造の粒子について、磁気緩和特性を評価した。

#### <u>実験方法・結果</u>

粒子の物理的回転を生じないよう樹脂で固定した固体試料と、純水中に分散した液体試料を各粒子に関し て用意した。超常磁性的なシングルコア構造(CMEADM-004)、マルチコア構造(Ferucarbotran)構造の粒 子は名糖産業株式会社から提供いただいた。ナノフラワー構造(synomag<sup>®</sup>-D)、立方構造(BNF-starch)の 粒子はMicromod 社から、強磁性的なシングルコア構造(M-300)はシグマハイケミカル社から購入した。 講演で載せる磁性ナノ粒子の透過型電子顕微鏡像は、横浜国立大学機器分析センターに測定いただいた。

Fig. 1 に振動試料型磁力計(VSM)で測定した直流磁化曲線を示した。直流磁化曲線に関して、固体試料では、S1, S2, S3 では保磁力が確認されないが、S4, S5 について保磁力が確認された。これはS4, S5 が強磁性的であることを示している。液体試料では、粒子回転が生じるため、構造に関係なく超常磁性的であった。さらに超常磁性的な構造の中でもS2, S3 に対してS1 は、固体試料と液体試料の磁化曲線が酷似していた。これはマルチコア構造やナノフラワー構造において、集合することで磁気異方性が低下する一方で、実効的にコア粒径が増加している影響<sup>1,3,4)</sup>で、異方性エネルギーが増加するためである。講演では、交流磁化曲線から解析した磁気緩和に関する計測結果について詳細に述べる。

#### <u>謝辞</u>

本研究の一部は、科研費 20H00238、20H02163 の助成を受けて実施した。

#### <u>参考文献</u>

- S. Ota, Y. Matsugi, T. Nakamura, R. Takeda, Y. Takemura, I. Kato, S. Nohara, T. Sasayama, T. Yoshida, K. Enpuku, J. Magn. Magn. Mater., 474, 311–318 (2019).
- 2) S. Ota, and Y. Takemura, J. Phys. Chem. C, 123, 28859-28866 (2019).
- 3) T. Yoshida, N. B. Othman, K. Enpuku, J. Appl. Phys., 114, 173908 (2013).
- 4) P. Bender, J. Fock, C. Frandsen, M. F. Hansen, C. Balceris, F. Ludwig, O. Posth, E. Wetterskog, L. K. Bogart, P. Southern, W. Szczerba, L. Zeng, K. Witte, C. Grüttner, F. Westphal, D. Honecker, D. González-Alonso, L. F. Barquín, C. Johansson, J. Phys. Chem. C, 122, 3068–3077 (2018).



Fig. 1 Magnetization curves of measured magnetic nanoparticles in solid and liquid under DC magnetic field.

# Cuマトリクス中に配向する単結晶強磁性ナノキューブの結晶磁気異方性の評価

小林昌太<sup>1</sup>、山南豪<sup>1</sup>、坂倉響<sup>1</sup>、竹田真帆人<sup>1</sup>、山田努<sup>1</sup>、佐久間洋志<sup>2</sup>、 Suko Bagus Trisnanto<sup>1</sup>、大多哲史<sup>3</sup>、竹村泰司<sup>1</sup> (<sup>1</sup>横浜国立大学、<sup>2</sup>宇都宮大学、<sup>3</sup>静岡大学)

Evaluation of magnetocrystalline anisotropy of oriented ferromagnetic single crystal nanocube in copper matrix Shota Kobayashi<sup>1</sup>, Tsuyoshi Yamaminami<sup>1</sup>, Hibiki Sakakura<sup>1</sup>, Mahoto Takeda<sup>1</sup>, Tsutomu Yamada<sup>1</sup>, Hiroshi Sakuma<sup>2</sup>,

Suko Bagus Trisnanto<sup>1</sup>, Satoshi Ota<sup>3</sup>, Yasushi Takemura<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Yokohama National University, <sup>2</sup>Utsunomiya University, <sup>3</sup>Shizuoka University)

### <u>はじめに</u>

磁性ナノ粒子を用いた磁気ハイパーサーミア治療において、交流磁場中における磁性ナノ粒子の発熱効率の向上のため、磁化特性の解明が重要である。本研究では、単結晶磁性ナノキューブ NiFe-Cu についての磁 化測定を行うことにより、結晶磁気異方性に由来する磁化特性を観測することに成功した。

## <u>実験方法</u>

本研究では Fig. 1 に示すように、時効処理を施した単結晶合金 Cu<sub>75</sub>Ni<sub>20</sub>Fe<sub>5</sub>中の<100>方向に配列して析出し たナノキューブ NiFe-Cu<sup>1,2)</sup>について、直流磁化測定を磁場強度 4-1200 kA/m、交流磁化測定を励磁周波数 1-100 kHz,磁場強度 4 kA/m の条件で磁化特性の観測を行った。交流磁化測定においては、測定試料 Cu<sub>75</sub>Ni<sub>20</sub>Fe<sub>5</sub>に 直流バイアス磁場 1200 kA/m を印加し NiFe-Cu の磁化を飽和させた状態で行い、渦電流による信号のみを検 出し、直流磁場を印加しない場合との差分より NiFe-Cu の磁化のみを導出した。このとき、直流磁場は交流 磁場と垂直に印加した。測定は試料の結晶方位<100>、<110>、<111>方向についてそれぞれ行った。

#### <u>実験結果</u>

直流磁化測定より得られた磁化曲線を Fig. 2 に示す。Figure 1 に示した TEM 図において、ナノキューブ NiFe-Cu が<100>方向に配列して析出していることから、<100>方向が磁化容易軸であるように見える。しか し、Fig. 2 に示すように<100>方向に磁場を印加したときに得られる磁化よりも、<111>方向に磁場を印加し たときの方が磁化が大きいという結果が得られ、これは結晶磁気異方性に起因する磁化特性である。結晶磁 気異方性による磁化特性評価の詳細<sup>3</sup>、及び交流磁化測定時の渦電流についての考察は当日発表する。

## 参考文献

- 1). Kim, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 55, 123002, 2016.
- 2). Matai, et al., Mater. Sci. Forum, 941, 1324, 2018.
- 3). Kobayashi, et al., molecules 25, 3282, 2020.



Fig. 1 Bright-field transmission electron micrograph and selected area electron diffraction pattern of the Cu<sub>75</sub>Ni<sub>20</sub>Fe<sub>5</sub> sample.



Fig. 2 Initial magnetization curves of the NiFe-Cu nanocubes recorded with the maximal DC magnetic field of 1200 kA/m.

# 三次元磁気粒子イメージングにおける 液相・固相サンプル識別法の開発

## 野口裕希、吉田敬 (九州大学)

Development of Discrimination Method of Mobile and Immobilized Magnetic nanoparticle samples in 3D Magnetic Particle Imaging. Yuki Noguchi, Takashi Yoshida (Kyushu University)

### 1 はじめに

近年、磁気応用による医療診断技術が注目されており、その中の一つに粒子からの高調波信号を検出し対象の位置を特定する、磁気粒子イメージング(MPI)がある。本研究では、検査対象と結合した磁性ナノ粒子を「固相サンプル」、未結合の粒子を「液相サンプル」として疑似的に再現し、それぞれの高調波磁化特性の違いにより両者を三次元的に識別することを目指した。

#### 2 原理

#### 2.1 高調波磁化特性

液相サンプルと固相サンプルでは磁気緩和に違いが生じるため、励起されたサンプルに直流傾斜磁界をかけた際の高調波信号の減衰に差異が生じる。MPIでは x, y, z 軸方向に直流傾斜磁界をかけているため、サンプル状態によって三次元的な信号の広がりに違いがでることになる。

本研究では、固相サンプルの磁化容易軸を交流励起磁界と同じ方向に揃えることでさらなる違いを生み、 この違いを利用して識別を目指す。なお磁性ナノ粒子サンプルとして MS1 を用いた。

#### 2.2 画像再構成

液相・固相サンプルからの第三高調波が混在した検出信号 v から、それぞれの空間分布 cliq と csol を再構成 する手法として、液相・固相サンプルのシステム行列以下に示す NNLS(Nonnegative Least Squares)法を用いる。

minimize 
$$\| \begin{bmatrix} A_{liq} & A_{sol} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{liq} \\ c_{sol} \end{bmatrix} = v \|^2 + \lambda \| \begin{bmatrix} c_{liq} \\ c_{sol} \end{bmatrix} \|^2$$

ここで、Aliq,Asolは、液相・固相サンプルのシステム行列である。

#### 3 実験結果

サンプル容器のサイズは、直径 6 mm、深 さ 13 mm の物を使用した。液相サンプルは MS1 を 10.8 µL に精製水 139.2 µL を加えて 作成し、固相サンプルは MS1 を 10.8 µL に エポキシ樹脂 180 mg を混ぜ合わせて作成し た。液相サンプルは(x,y,z)=(7mm,0mm,0mm)、 固相サンプルは(x,y,z)=(21mm,0mm,0mm)を中 心として並べて配置した。

Fig 1.に示すように、高調波信号特性を利用することで、状態識別が行えていることが分かる。



Fig 1. MPI 3D images for (a) liquid sample and (b) solid sample.

しかしながら、固相サンプルの一部が液相として識別されていたり、本来サンプルの存在しない位置にアー チファクトが推定されたりしているため、改善は必要である。

#### 参考文献

 Yoshida, Takashi, et al. "Effect of alignment of easy axes on dynamic magnetization of immobilized magnetic nanoparticles." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 427 (2017): 162-167.

# セラノスティクス応用に向けた Co-Mg 系フェライトの T2 緩和

濱田颯太<sup>1</sup>、坂井直樹<sup>1</sup>、青木孝太<sup>1</sup>、児玉慶太<sup>1</sup>、梨本健太朗<sup>1</sup>、細貝良行<sup>3</sup>、臼井章仁<sup>4</sup>、一柳優子<sup>1,2</sup> (<sup>1</sup>横国大院、<sup>2</sup>阪大院、<sup>3</sup>国際医療大、<sup>4</sup>東北大)

*T*<sub>2</sub> relaxation of functional Co-Mg ferrite NPs for theranostics S.Hamada<sup>1</sup>,N.Sakai<sup>1</sup>,K.Aoki<sup>1</sup>,K.Kodama<sup>1</sup>,K.Nashimoto<sup>1</sup>,Y.Hosokai<sup>3</sup>,A.Usui<sup>4</sup>,Y.Ichiyanagi<sup>1,2</sup> (<sup>1</sup>Yokohama Nat. Univ.,<sup>2</sup>Osaka Univ.,<sup>3</sup>Inter. Univ. of Health&Welfare,<sup>4</sup>Tohoku Univ.)

#### <u>はじめに</u>

我々はこれまでに、さまざまな組成、粒径の磁気ナノ微粒子を作製し、これらの磁気特性の制 御と医療応用に向けた研究報告を行ってきた。今回は治療に診断を加えたセラノスティクス応用に 向け、Co-Mg 系フェライトの MRI 造影剤としての機能を検討した。MRI 造影剤には使用が禁止さ れるものもあり、新しい材料開発は喫緊の課題である。本微粒子は、すでに薬剤輸送を意識し、チ オール基を修飾しマレイミド系たんぱくを担持することが可能であることも確認している。

### <u>実験方法</u>

湿式混合法によりアモルファスSiO<sub>2</sub>に包含されたCo<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0) 磁 気ナノ微粒子を作製した。これらに対して、XRD測定および室温300Kにおける磁化測定を行った。 MRIにおける $T_2$ 緩和測定を、各試料の懸濁液をAgaroseで固化させたファントムを用いて行った。水 に対する金属イオン濃度は1.0 mM, Agarose濃度は0.8 wt%である。

#### 実験結果

XRD測定から、各組成においてCo<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の単相であり、粒径が約4.5 nmであると算出された。 また、2 $\theta$  = 23°付近のブロードなピークからアモルファスSiO<sub>2</sub>による包含が確認された。300 Kにおいては全ての試料でMgドープの増加に伴い磁化が減少し、保磁力は10 Oe以下になった。MRIにおける*T*<sub>2</sub>緩和測定では、シグナル強度のプロットからフィッティングを行い緩和能*R*<sub>2</sub>(=1/*T*<sub>2</sub>)を求めた。作製したすべてのサンプルが従来造影剤として用いられる鉄系酸化物よりも緩和率が高く、特に*x* = 0.2,0.4,0.8のサンプルは  $\gamma$  -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>より約7倍も高い緩和率を示した(Fig.1)。Fig.2にファントム断面の*T*<sub>2</sub>強調画像を示す。Agaroseバックグラウンド(左上)と比較し、作製した試料を含むファントムは、エコー時間*TE*の経過とともにMRシグナルが減少し、短い*TE*でも明瞭なコントラストが得られることが確かめられた。これは作製した試料の超常磁性的性質が作用し、微粒子近傍に動的磁場が発生し*T*<sub>2</sub>緩和が促進されたと考えられる。本粒子は官能基修飾も可能にしており、薬剤輸送に加え、診断にも有用なセラノスティクス材料として期待できる。







Fig.2 Co-MgフェライトのT<sub>2</sub>強調画像

# 磁気分画したフェルカルボトランの発熱特性

石川真守<sup>1</sup>, 大多哲史<sup>2</sup>, Suko Bagus Trisnanto<sup>1</sup>, 山田努<sup>1</sup>, 吉田敬<sup>3</sup>, 竹村泰司<sup>1</sup>

(1横浜国立大学,2静岡大学,3九州大学)

Heat dissipation of magnetically fractionated Ferucarbotran

Mamoru Ishikawa<sup>1</sup>, Satoshi Ota<sup>2</sup>, Suko Bagus Trisnanto<sup>1</sup>, Tsutomu Yamada<sup>1</sup>, Takashi Yoshida<sup>3</sup>, Yasushi Takemura<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Yokohama National Univ., <sup>2</sup>Shizuoka Univ., <sup>3</sup>Kyushu Univ.)

## <u>はじめに</u>

磁気ハイパーサーミアにおいて、印加可能な磁場強度・周波数下で磁性ナノ粒子を十分に発熱させることが課題で あり、そのために磁性ナノ粒子の磁気特性を解明する必要がある。MRI 造影剤に臨床利用されている Resovist<sup>®</sup>は粒径 分布が広いことが知られており、その原料であるフェルカルボトラン(Ferucarbotran、γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)も同様に広い粒 径分布を有する。磁気特性の粒径依存を解明し、特定の磁界強度・周波数での発熱量や、磁気粒子イメージングの検出 感度を上げるためには、特定の粒径をもつ磁性ナノ粒子を抽出する手法が有効である。本研究では、フェルカルボト ランを特定の粒径群に磁気分画した3種類の磁性ナノ粒子を測定試料とした。Specific loss power (SLP)、Intrinsic loss power (ILP)を計算し、粒径依存や磁化容易軸の配向の影響などを明らかにしたので報告する。

## 実験方法・結果

測定粒子はフェルカルボトラン (Ferucarbotran、γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)を磁気分画した MS1、MS2、MS3 (名糖産業株式会 社、コア粒径は MS1:21.6 nm, MS2:10.7 nm, MS3:6.2 nm)<sup>1)</sup>を使用した。それぞれ希釈した液中試料とエポキシ樹脂 で固めた固定試料を作製した。固定試料においては、無磁場下で固定した無配向固定試料と 575 kA/m の直流磁場中で 固定し粒子の磁化容易軸を揃えた配向固定試料の2 種類を作製した<sup>2)</sup>。磁性ナノ粒子の濃度は鉄換算として、2 mg-Fe/mL と一定にした。それぞれの試料の直流磁化特性、交流磁化特性(磁場強度 4,16 kA/m、周波数 1–100 kHz)の測 定を行った。配向固定試料は磁化容易軸に対して平行方向と垂直方向に励磁をし、試料の磁化容易軸、磁化困難軸方 向の磁化特性を比較した。

Fig.1に液中試料(MS1、MS2、MS3)の直流磁化特性、Fig.2に交流磁化特性を示す。粒径の大きい順に磁化及び磁気緩和損失が大きくなる<sup>3</sup>ことが確認できた。当日はこれらの結果の詳細と算出した SLP、ILP に加え、Resovist<sup>®</sup>との比較等も報告する。

参考文献

- 1) Yoshida et al., J. Appl. Phys., 114, 173908, 2013
- 2) Shi et al., J. Magn. Magn. Master., 473, 148, 2019
- 3) Sasayama et al, IEEE. Trans. Magn., 51, 5101504, 2015







Fig. 2 AC magnetization characteristics of the samples.

#### 16aC-6

# Magnetic vortex nanorings の直流・交流磁化特性と 発熱特性

笹岡英将<sup>1</sup>、Suko Bagus Trisnanto<sup>1</sup>、山田努<sup>1</sup>、吴交交<sup>2</sup>、成昱<sup>2</sup>、大多哲史<sup>3</sup>、竹村泰司<sup>1</sup> (<sup>1</sup>横浜国立大学、<sup>2</sup>同済大学、<sup>3</sup>静岡大学)

DC/AC magnetization characteristics and heat generation characteristics of Magnetic vortex nanorings

Eisuke Sasaoka<sup>1</sup>, Suko Bagus Trisnanto<sup>1</sup>, Tsutomu Yamada<sup>1</sup>, Jiaojiao Wu<sup>2</sup>, Yu Cheng<sup>2</sup>,

Satoshi Ota<sup>3</sup>, Yasushi Takemura<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Yokohama National University, <sup>2</sup>Tongji University, China, <sup>3</sup>Shizuoka University)

## <u>はじめに</u>

磁性体の医療応用として磁気ハイパーサーミアが挙げられる<sup>1)</sup>。磁気ハイパーサーミアは、磁性体の発熱 を用いてがん細胞を温め死滅させるがん治療の一種である。本研究では、実際にマウス実験を通して高い発 熱量を持つことが確認された磁性体について、その磁化特性と発熱特性を測定した。

#### <u>実験方法と結果</u>

本研究で測定した試料は、酸化鉄(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)からなるリング状の磁性材料(Magnetic vortex nanorings)である<sup>2)</sup>。この磁性体について、その試料濃度を2 mg/mlに調整した液中試料及び固定試料(epoxy によって固定)を作製した。直流磁化測定として印加磁界が1500 mTのメジャーループと、交流磁界による消磁後に5,10,15,20 mTのマイナーループの測定を行った。また、交流磁化測定として周波数1,5,10,50,100 kHz それぞれについて、5,10,15,20 mT での測定を行った。加えて、これらの結果から発熱量を算出した<sup>3)</sup>。

Fig. 1,2 に固定試料の直流磁化測定における、メジャーループ及びマイナーループを示した。Fig.2 のよう に固定試料の直流磁化特性の結果から、メジャーループでは保磁力と残留磁化が見られ、マイナーループで はこれらの値がほとんどないことがわかる。

当日はこの結果についての詳細のほか,固定試料の交流磁化測定,及び液中試料の直流・交流磁化測定と 発熱量について報告する。

#### <u>参考文献</u>

- 1) Jordan et al, J.Magn.Mgn.Mater., 201, 413, (1999).
- 2) X Liu et al, Adv.Mater., 27, 1939, (2015).
- 3) Shi et al, J.Magn.Magn.Master., Vol.473, 148, (2019).



Fig.1 Hysteresis loops of the fixed sample.



Fig.2 Enlarged view of the hysteresis loops

# 磁性ナノ粒子の発熱と線形・非線形応答の交流磁化率

山南豪<sup>1</sup>, Suko Bagus Trisnanto<sup>1</sup>,山田努<sup>1</sup>,大多哲史<sup>2</sup>,竹村泰司<sup>1</sup> (<sup>1</sup>横浜国立大学,<sup>2</sup>静岡大学)

Heat dissipation of magnetic nanoparticles and the AC susceptibility of their linear and nonlinear responses Tsuyoshi Yamaminami<sup>1</sup>, Suko Bagus Trisnanto<sup>1</sup>, Tsutomu Yamada<sup>1</sup>, Satoshi Ota<sup>2</sup>, Yasushi Takemura<sup>1</sup> (<sup>1</sup>Yokohama National University, <sup>2</sup>Shizuoka University)

#### はじめに

磁性ナノ粒子を用いた磁気温熱治療<sup>1)</sup>において、磁性ナノ粒子の発熱特性を正確に理解する必要がある。本研究では 磁性ナノ粒子の特性を示す指標として交流磁化率に着目した。交流磁化率の虚部は磁気損失の指標であり、発熱量 Specific loss power(SLP)と相関がある<sup>2)</sup>。発熱量の算出に磁化特性が線形領域にある磁化率虚部を用いられることがあ るが、実際の温熱治療で用いられる磁場強度・周波数の条件下では磁性ナノ粒子の磁化は非線形応答をする。本研究 では磁性ナノ粒子の交流磁化測定をすることにより、試料の非線形性を考慮した磁化率虚部および発熱量との相関を 検討した。

#### 実験方法・結果

磁化率虚部の2通りの計算方法を Figure 1 に示す。第1の方法(Case1)は、従来の線形理論に基づく印加磁場と磁化 の位相差から求める方法である。まず元の交流磁化曲線の印加磁場と磁化の振幅を用いて磁化率の絶対値を求める。 次に求めた磁化率の絶対値に印加磁場と磁化の位相差の正弦を乗算することで磁化率虚部χ"c1が求まる。さらにこれ らの値から線形な交流磁化曲線が導出され、発熱量が得られる。第2の方法(Case2)は、非線形性を考慮するため交流 磁化曲線の面積から求める方法である。まず交流磁化曲線の面積を計算することで発熱量が得られる。次に発熱量の 式<sup>2</sup>に代入することにより、磁化率虚部χ"c2を求めることができる。

2 通りの方法で求めた異なる磁場強度における磁化率虚部の結果において、低磁場下では試料の磁化が線形応答と なるため、計算方法による差がほぼなかったが、高磁場下では計算方法による差が確認できた。これは試料の磁化が 高磁場下では非線形応答することに起因する。詳細なデータは当日発表する。

#### 参考文献

- 1) A. Jordan, et al., J. Magn. Magn. Mater., 201, pp.413 (1999).
- 2) R.E. Rosensweig et al., J. Magn. Magn. Mater., 252, pp.370 (2002).



Figure 1 Imaginary part of the AC susceptibility χ" calculated from the measured AC magnetization curve by linear response approximation (Case1) and nonlinear response (Case2).

# 磁性ナノ粒子懸濁液の平行・垂直直流磁場下における 動的ヒステリシス測定

小野寺礼尚<sup>1</sup>、喜多英治<sup>1,2</sup>、岸本 幹雄<sup>2</sup>、黒岩拓也<sup>2</sup>、柳原英人<sup>2</sup> (<sup>1</sup>茨城高専、<sup>2</sup>筑波大学) R. Onodera<sup>1</sup>, Eiji Kita<sup>1,2</sup>, M. Kishimoto<sup>2</sup>, T. Kuroiwa<sup>2</sup> and H. Yanagihara<sup>2</sup> (<sup>1</sup>NIT Ibaraki College, <sup>2</sup>Univ. of Tsukuba)

## はじめに

近年、磁性ナノ粒子(MNP)は磁気共鳴イメージング(MRI)や磁気ハイパーサーミアなど医療分野への応用が 注目されている。磁気ハイパーサーミアでは磁性ナノ粒子分散体に高周波磁場(AMF)を印加した際に発生す る熱を癌の焼灼に利用する。発熱剤の材料開発には、MNPの高周波応答、その比損失電力(SLP)および発熱量 を評価することが必要となる。

MNP 分散体に直流磁場(DC-MF)を重畳させることで、MNP の運動を制御することができる。ドラッグデリ バリーなどの他の治療法と磁気ハイパーサーミアを同時に併用できれば、新たな治療方法の開拓として大き く貢献することができる。直流磁場の重畳は MNP の配向や緩和機構に影響を及ぼすと考えられるため、直流 磁場印加時における高周波応答および発熱特性を評価することで効果を明らかにできる。

本研究では、MRIの造影剤として市販されている超常磁性ナノ粒子 Resovist<sup>®</sup> と強磁性 Co 置換 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ナノ 粒子(SCF-3)の懸濁液について、高周波磁場と同時に、平行と垂直な静磁場を印加する装置を開発した。それ ぞれの試料の動的ヒステリシスを測定し、高周波応答と発熱能に対する静磁場の影響について議論する。

#### 装置構成

本装置は、静磁場発生磁石とAC磁化測定装置を組み合わせた 構成となっている。DC-MF発生にはφ50mmの磁極を有する電 磁石を用い、この磁極間に動的ヒステリシス測定用のAMF発生 コイルおよび、磁化・磁場検出コイルを設置している。DC-MF は磁極中心でおよそ50mTの磁場発生が可能となっている。LC 共振回路により、20k~1 MHzの範囲で交流磁場を空芯コイル に発生させることができる<sup>1)</sup>。DC-MFの磁極とAMFコイルお よび検出コイルの配置をFig.1のように変更することで、平行・ 垂直双方のDC-MFを重畳させることができる。

#### 実験方法および結果

超常磁性ナノ粒子懸濁液 Resovist<sup>®</sup> と強磁性 Co 置換 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナ ノ粒子懸濁液について、周波数: 60-200 kHz、DC-MF: 0-50 mT、 AMF: 5-70 mT の条件で動的ヒステリシスを測定し、ループ面積 から比損失電力(SLP)の DC-MF 依存性を評価した。

測定の結果、AMF に垂直に DC-MF を印加した場合には、平行 に DC-MF を印加した場合に比べて、ループ面積が徐々に減少し ていることがわかった。当日は、サンプルによる DC-MF 依存性 の違いと緩和挙動との関連について報告する。

#### 参考文献

- 1) A. Seki, et al., J. Phys.: Conf. Ser., 521 (2014) 012014
- R. Onodera, *et al.*, IEEE Trans. Mag., *in press*. doi: 10.1109/TMAG.2020.3021428.



Fig. 1 Schematic configuration of dynamic hysteresis measurement system under parallel and perpendicular DC magnetic fields<sup>2</sup>.



Fig. 2 DC-MF dependence on loop area of dynamic hysteresis loops<sup>2</sup>.

# 磁気ハイパーサーミア用磁場発生装置に生じる磁場と電場の分布

中村 省太、藤枝 俊、清野智史、中川 貴、山本孝夫 (大阪大学 大学院工学研究科)

Distribution of magnetic and electric fields in magnetic circuit type field generator for magnetic

hyperthermia

S. Nakamura, S. Fujieda, S. Seino, T. Nakagawa, T. A. Yamamoto

(Graduate school of Engineering, Osaka Univ.)

### 緒言

磁気ハイパーサーミア療法は、がん細胞周辺に磁性発熱体を注入し、体外から交流磁場を印加することに より発熱させ、がん細胞のみを局所的に加温して死滅させる治療法である。本療法に使用する磁場発生装置 は、人体が入る広い範囲に強力な交流磁場を発生させる能力が求められる。本研究グループでは、 実験およ びシミュレーションにより対向型励磁コイルを用いた磁場発生装置が、磁極間の比較的広範囲に均一な交流 磁場を発生させる方式として有効であることを明らかにしてきた<sup>1)</sup>。一方、強力な交流磁場を広範囲に発生 させるためには、非常に大きな電流を要するため、強い電場が生じることが懸念される。高周波数帯の電場 は人体に対して熱作用を引き起こすことが知られており、磁場発生装置から生じる電場について検討する必 要がある。そこで本研究では、50 mm の磁極間距離を持つ磁場発生装置に発生する磁場と電場の分布を明ら かにする。

#### 実験方法

磁場発生装置には、E型フェライトコア(TDK, PC40)を用いた (Fig. 1 参照)。フェライトコアに銅チューブを丸形アクリル筒に7 巻して励磁コイルを製作した。磁場強度の測定には10巻のピック アップコイルを用い、電場強度の測定には電界プローブ(ウェーブ クレスト社, FES-100)を用いた。共振周波数は463 kHz、励磁電流 は1.0A(最大値)固定とし、測定点をFig. 1の磁極中心からy軸 方向に動かしながら測定することで各強度分布を取得した。

#### 実験結果

Fig. 2 に磁場発生装置に生じる磁場強度および 電場強度の実測値を示す。磁場強度の最大値は磁 極間で発生し、磁極外では中心からの距離が離れ るにつれて減衰していることが確認された。一方、 電場強度は磁極外の励磁コイル端近傍で最大(約 370 V/m)となり、磁極間において中心に近づく につれて減衰していくことが判明した。また、磁 極外では電場は磁場と比較して緩やかに減衰する。 したがって、対向型励磁コイルを用いた磁場発生 装置において、コイル端及び磁極外で人体に対す る電場の暴露を抑制する対策を講じる必要がある が、治療時に利用される磁極間は電場による人体 への影響が少ないことが明らかになった。

Fig. 1 Magnetic circuit type field generator.



Fig. 2 Distribution of magnetic and electric fields strength.

#### <u>参考文献</u>

1) K. Sugi, T. Nakagawa, S. Fujieda, S. Seino, T. A. Yamamoto, T. Magn. Soc. Jpn., 4, 111-115 (2020).

# Automated characterization of magnetic materials

## Kanta Ono

(Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK))

Future research and development in magnetic materials requires to focus on the following four essential research areas:

- 1. Automation of research and development or automated scientific discovery
- 2. Autonomous robotic technology for research and development
- 3. AI or machine learning technology for magnetic materials research
- 4. Data collection, integration, and infrastructure for public access

In this presentation, we will discuss these priority research topics, mainly from magnetic materials' characterization viewpoints. A high-throughput material characterization system with quantum beams, such as X-rays and neutrons, leads to a drastic increase in measurements' speed and efficiency. However, we believe that the essence of material characterization is to extract useful information and knowledge for researchers and to automate the research and development process. Only performing high-throughput measurements and collecting a large amount of measurement data and compiling them into a database is not enough to improve materials research efficiency. We will discuss a methodology to maximize the information obtained per time and cost in the measurement [1-4]. While high-throughput measurements are becoming more common, most of the measurement data analysis is done manually by skilled experts, which is a bottleneck in the efficiency of research and development. In addition to freeing researchers from simple tasks to devote themselves to research activities, the measurement and analysis of data will be commoditized so that anyone can perform the measurement and analysis tasks that were previously performed only by skilled experts.

#### Reference

- T. Ueno, H. Hino, A. Hashimoto, Y. Takeichi, M. Sawada, and K. Ono, "Adaptive design of an X-ray magnetic circular dichroism spectroscopy experiment with Gaussian process modelling", npj Computational Materials 4, 4 (2018).
- K. Saito, M. Yano, H. Hino, T. Shoji, A. Asahara, H. Morita, C. Mitsumata, J. Kohlbrecher and K. Ono, "Accelerating small-angle scattering experiments on anisotropic samples using kernel density estimation", Sci. Rep. 9, 1526 (2019)
- Y. Suzuki, H. Hino, M. Kotsugi and K. Ono, "Automated estimation of materials parameter from X-ray absorption and electron energy-loss spectra with similarity measures" npj Computational Materials 5, 39 (2019).
- 4) Y. Ozaki, Y. Suzuki, T. Hawai, K. Saito, M. Onishi and K. Ono, "Automated crystal structure analysis based on blackbox optimisation",

npj Computational Materials 6, 75 (2020).

# Adaptive design of experiments for X-ray magnetic circular dichroism spectroscopy

## Tetsuro Ueno

# (Quantum Beam Science Research Directorate, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology (QST))

X-ray microscopy such as transmission X-ray microscopy (TXM) or scanning transmission X-ray microscopy (STXM) is a modern experimental technique to observe magnetic domains with several ten-nm spatial resolutions. Observation of magnetic domains with these techniques is based on X-ray magnetic circular dichroism (XMCD), a phenomenon that the the absorption coefficient at absorption edges of ferromagnetic materials differs for right- or left-handed circularly polarized X-rays.

We demonstrated the quantitative analysis of magnetic domains with XMCD-STXM [1]. STXM experiment was performed at the Photon Factory, High Energy Accelerator Research Organization [2]. STXM images around Sm  $M_{4,5}$  absorption edges of SmCo<sub>5</sub> permanent magnet for right- and left-handed circularly polarized X-rays, respectively. X-ray absorption and XMCD spectra were obtained for an area of 2.7×1.4  $\mu$ m<sup>2</sup> by 100 nm steps. Spatial distributions of spin and orbital magnetic moments were obtained by applying magneto-optical sum rules to pixel-by-pixel XAS and XMCD spectra.

Although XMCD-STXM is a powerful tool to analyze magnetic domains, the experimental throughput is a problem. Typically, it takes several hours to measure one data set. Experimental parameters for STXM are the number of spatial points (scanning area and steps on sample), the number of energy points (energy range and steps), and the dwell time at each point. To improve the efficiency of STXM, we conceived a reduction of energy points using a machine learning technique, Gaussian process regression. We developed an adaptive design of experiments (ADoE) that combines measurement, analysis and machine learning. It is demonstrated that the ADoE for Sm<sub>4,5</sub> XMCD spectra reduces the energy points to 20% of a conventional experimental design to obtain magnetic moments with satisfactory accuracy [3].

#### Reference

- 1) T. Ueno, A. Hashimoto, Y. Takeichi, and K. Ono, "Quantitative magnetic-moment mapping of a permanent-magnet material by X-ray magnetic circular dichroism nano-spectroscopy", AIP Advances 7, 056804 (2017).
- Y. Takeichi, N. Inami, H. Suga, C. Miyamoto, T. Ueno, K. Mase, Y. Takahashi, and K. Ono, "Design and performance of a compact scanning transmission X-ray microscope at the Photon Factory", Rev. Sci. Instrum. 87, 013704 (2016).
- T. Ueno, H. Hino, A. Hashimoto, Y. Takeichi, M. Sawada, and K. Ono, "Adaptive design of an X-ray magnetic circular dichroism spectroscopy experiment with Gaussian process modelling", npj Computational Materials 4, 4 (2018).

# Coercivity Analysis based on extended Landau free energy landscape

Masato Kotsugi

# (Tokyo University of Science)

Microstructure is an important information that characterizes macroscopic function. The coercivity is a typical issue, and we have analyzed the magnetic domain structure and metallographic structure to discuss the origin of macroscopic coercivity. However, a rather problematic approach has been taken for a long time, in which the results of pinpoint local structural analysis are used to discuss the macroscopic function of the entire system. In other words, most of the information of image data has been discarded and the interpretation of the image data required expert knowledges.

Here, we propose a new energy model that can explain macro functions using entire information of microstructure. Spatial inhomogeneity, which could not be dealt with by the Landau model, is quantified and used as a feature using modern mathematical science. Feature extraction combines Persistent homology, Fourier transformation and Ising model to extract significant Physical Feature in multiscale. Selected features are used to draw the free energy landscape that can explain the magnetization reversal process, then analyze the behavior of the saddle point to discuss the origin of macroscopic coercivity. We design the extended Landau energy model that can handle spatial inhomogeneity and explain the macroscopic functions. The model can connect microscopic microstructure and macroscopic materials' function. Furthermore, the modeling the free energy landscape behind the material functions would allow for analysis that goes into the interpretation of the mechanisms. In this talk, we will introduce our recent research projects related to

(1) Feature extraction from magnetic domain structure using Persistent Homology.

(2) Drawing Extended Landau Free Energy Landscape for the analysis of magnetization reversal process and coercivity.

Reference

T. Yamada, M. Kotsugi et al. Vacuum and Surface Science 62, 153, (2019) https://doi.org/10.1380/vss.62.153

# Drawing the extended Landau free energy landscape of polycrystalline

# magnetic thin films

## Alexandre Lira Foggiatto<sup>1\*</sup>, Sotaro Kunii<sup>1</sup>, Chiharu Mitsumata<sup>2</sup> and Masato Kotsugi<sup>1</sup> (<sup>1</sup>Tokyo University of Science, <sup>2</sup>NIMS)

The understanding of the function of real materials in a heterogeneous system, such as magnetic domain and metallographic structure, has been an outstanding issue in materials science. Thus the development of a consistent and fast analysis method that considers the defects, roughness, crystal sizes, etc. is of utmost importance.<sup>1)</sup> Here, we are developing a machine learning-based formula that can treat the microscopic morphology and describes the macroscopic properties based on the energy of the system. One important application is to describe the coercivity based on the structure and micromagnetic properties.<sup>2)</sup> The Landau free energy theory is arduous to be implemented in complex applications due to the pinning de-pinning process of the domain walls.<sup>3)</sup> Thus, the description of the physics in inhomogeneous polycrystalline systems considering the metallography structure is necessary for advanced material applications.

In this work, we use micromagnetic simulation to calculate the external field dependence of magnetization in polycrystalline permalloy (Fig. 1) and analyze it using unsupervised machine learning to find correlations between the images in the data set. The energy landscape in the magnetization reversal process is successfully visualized as a function of features (Fig. 2). It is an observed correlation between the reduced feature space and the hysteresis loop. The map of the data in lower dimension space of the magnetization, in the same direction of the external magnetic field, displays a clear coercivity dependence. Small grains sizes have smaller components and broader distribution in the feature space, which is inverse proportion to the coercivity. Moreover, the landscape map allows us to access and predict the total energy of the system. Our result implies that the magnetic microstructure can display information about the macroscale properties.



**Fig. 1.** Hysteresis loop for different grain sizes and magnetic domain structures near coercivity for 30, 60 and 120 grains.



**Fig. 2**. Reduced feature space of the magnetization reversal process of the x components. The green an yellow points correspond to the positive and negative coercivity.

#### <u>Reference</u>

- 1) C. Shen, et al., Acta Materialia 179, 201 (2019).
- 2) C. H. Chen, et al., J. Appl. Phys. 93, 7966 (2003)
- 3) A. Hubert, R. Schäfer "Magnetic Domains: The Analysis of Magnetic Microstructures" (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1998).

# Precision improvement in electron holography: application of information science to magnetic structure analysis

Y. Murakami<sup>1</sup>, T. Tanigaki<sup>2</sup>, H. Shinada<sup>2</sup> and Y. Midoh<sup>3</sup>

1 Department of Applied Quantum Physics and Nuclear Engineering, Kyushu University,

Fukuoka 819-0395, Japan.

2 Research & Development Group, Hitachi, Ltd., Hatoyama 350-0395, Japan.

3 Graduate School of Information Science and Technology, Osaka University, Suita 565-0871, Japan.

Electron holography, which is a method related to transmission electron microscopy (TEM), can be a tool for the magnetic domain structure analysis, as it enables magnetic flux mapping in a nanometer-scale resolution. Actually, some of the authors <sup>1</sup>) have attained the atomic-scale resolution in the flux mapping from an oxide crystal, as it will be briefly mentioned in this symposium. For the applications to materials science and engineering, the other essential factor is "precision" of the magnetic flux density measurement. Importantly, the precision of electron holography depends on the image quality of "hologram" which is made of interference fringes of the incident electrons. (The hologram provides information about the phase shift of the incident electrons which traverse a magnetic specimen.) Although a long-time electron exposure can be an effective way to improve the image quality of holograms, it induces undesired specimen drift during data collection, surface contaminations, radiation damage, and other such problems. We have employed several techniques of information science and/or data science to improve the image quality of holograms. An essential technique is of noise reduction from holograms which were collected in a short exposure time (to suppress the undesired events caused by a long-time exposure). Midoh et al.<sup>2)</sup> introduced Markov property into the process of noise reduction using the wavelet transform and thresholding. Based on this modeling, they established a criterion for the separation of noise from weak signal in the holograms. The noise reduction improved the precision in phase analysis by 4-5 times as compared with the value from the original (unprocessed) hologram. In addition to this modeling, for another route of the noise reduction, we employed machine learning and the other methods of image processing to carry out the averaging of many holography observations.

Electron holography was applied to the magnetic flux density measurement from a narrow grain boundary produced in a 0.1% Ga-doped Nd-Fe-B sintered magnet <sup>3</sup>). Because of the methods of precision improvement, the uncertainty in phase detection was reduced to  $2\pi/210$  rad. The result is better than the value ( $2\pi/80$  rad) attained in the previous electron holography study which revealed the presence of ferromagnetic grain boundaries in a commercial Nd-Fe-B magnet subjected to the optimal heat treatment<sup>4</sup>). A sophisticated electron holography study <sup>3</sup>) allowed the magnetic flux density measurements as a function of positions along the grain boundary region: see Fig. 1. The observations provide useful information about the magnetic and/or chemical inhomogeneity in the grain boundary region in the 0.1% Ga-doped Nd-Fe-B magnet.

The authors are grateful to Drs. K. Hono, T. Ohkubo, and T. Sasaki (NIMS) for their collaborations with the study of the 0.1% Ga-doped Nd-Fe-B magnet. This study was supported by CREST (JPMJCR1664) and ESICMM (JPMXP0112101004). A part of the study was supported by FIRST Program initiated by CSTI.

### Reference

- 1) T. Tanigaki et al., manuscript in preparation.
- 2) Y. Midoh et al., Microsc. 69 (2020) 121.
- 3) Y. Cho et al., Scripta Mater. 178 (2020) 533.
- 4) Y. Murakami *et al.*, Acta Mater. **71** (2014) 370.



Fig. 1 Magnetic flux density measurements from the grain boundary (GB) in 0.1% Ga-doped Nd-Fe-B sintered magnet. (a) Schematic representation of the cross-section of thin-foil specimen, made of two Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B grains A and B. (b) TEM image of the thin-foil specimen. Since the plane of GB was tilted away from the incident electron, the projection provides a wide GB region (~90 nm): refer to the area indicated by the white lines. (c) Magnetic flux density measurements from the points 1-4 in (b).