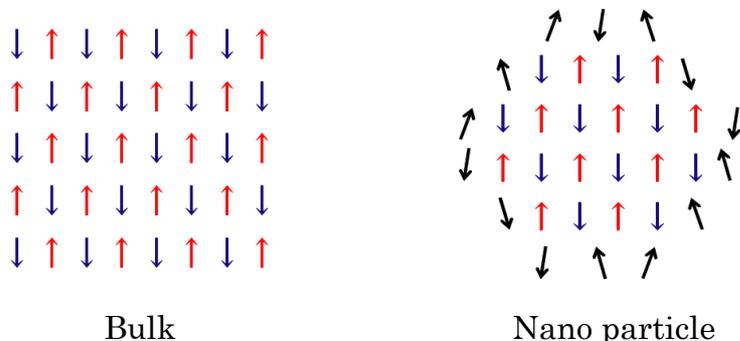


ポリマー被覆された反強磁性体ナノ粒子 NH_4MnF_3 の
磁氣的性質と緩和現象

(北大院・理) ○中村 泰規 鷲谷 隆太 武田 定 丸田 悟朗

概要

巨視的なサイズの反強磁性体は、ネール温度より十分低温では上向きスピンと下向きスピンが打ち消しあい、表面のスピンの効果は無視できる。しかし、ナノサイズの粒子では、粒子表面の打ち消されないスピンの割合が無視できなくなり、特異な磁性を引き起こすと考えられている。本研究では、ペロブスカイト構造を持ち、ネール温度 75K をもつ典型的な反強磁性体 ND_4MnF_3 の、サイズの異なるナノ粒子を逆ミセル法により合成し、広幅重水素核 NMR を測定することにより、表面スピンの状態を調べ、また反強磁性磁気秩序の粒子サイズ依存性を調べた。また、 NH_4MnF_3 ナノ粒子の交流磁化率の測定により、ネール温度以下の低温で表面スピンに由来する緩和現象を見出した。



磁化率の測定

Fig.1 はそれぞれ、(a)約 20nm (b)約 10nm の交流磁化率のグラフである。(a)ではネール温度以下の低温で、表面スピンによる磁化率の上昇が確認された。また、 5K 付近で周波数依存の緩和を確認した。こうした緩和は、バルクやさらに小さいナノ粒子では見られず、このサイズのナノ粒子に特有の現象であると考えられる。(b)では、表面スピンの寄与が大きくなるため、低温でより大きな磁化を示す。また、ネール温度での転移が見えなくなっている。このことから、このナノ粒子では、内部磁場の磁気秩序がなくなっていると考えられる。

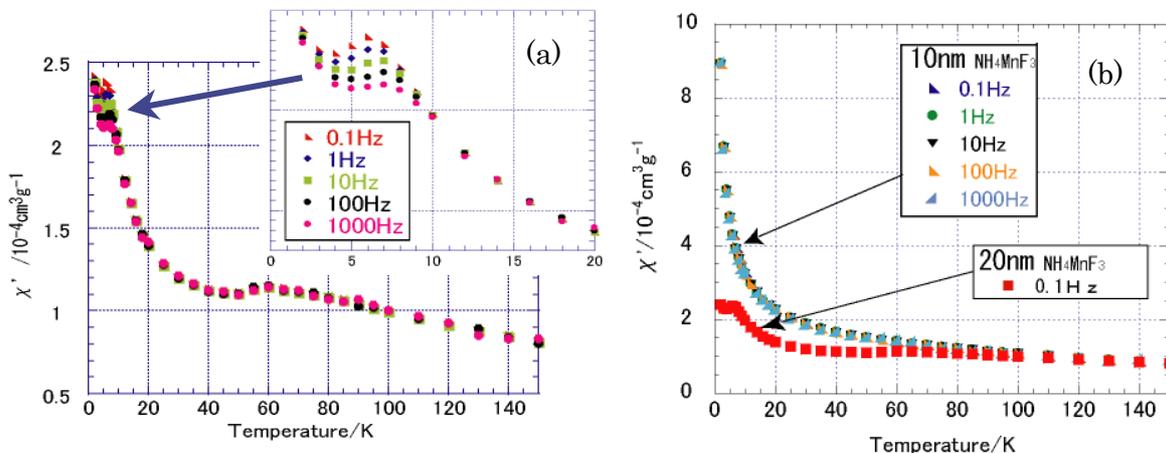


Fig.1 AC magnetic susceptibility of (a) ca. 20nm (b) ca. 10nm .

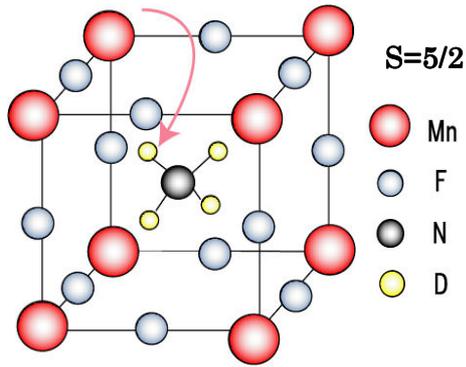


Fig.2 Crystal structure of ND_4MnF_3

Fig.2 は、 NH_4MnF_3 の結晶構造を示している。中央のアンモニウムイオンは、電子スピン $s=5/2$ の Mn^{2+} イオン 8 個に囲まれている。重水素化したアンモニウムイオン ND_4^+ の重水素核は、この Mn^{2+} の電子スピンが作る局所磁場を感じる。反強磁性転移温度(ネール温度)75K 以下では、重水素核は反強磁性秩序状態の内部磁場を見ることになり NMR スペクトルは幅広くなる。このため、測定にはエコー法を用い、照射するラジオ波の周波数を変化させて測定した。

Fig.3 は、 ND_4MnF_3 の (a)バルク試料 (b)約 30nm のナノ粒子 (c)約 10nm のナノ粒子 について 4.2K で測定を行った結果である。全てのエコー信号の包絡線がスペクトルの形状を表す。(a)のバルク試料の D-NMR スペクトルの形状は、結晶

構造と磁気構造をもとにしたスペクトルのシミュレーションでほぼ再現できた。これに対し、(b)の約 30nm のナノ粒子では、中央に幅の狭い成分が見える。この強度は約 7%であるが、これは表面第一層にある ND_4^+ イオンの割合と一致する。これは、表面の電子スピンは秩序化していないことを示している。30nm ナノ粒子内部は、バルク試料と同様の磁気秩序を示している。

一方(c)の約 10nm のナノ粒子では、4.2K でも D-NMR スペクトルの線幅は狭く、磁気秩序は殆どない。

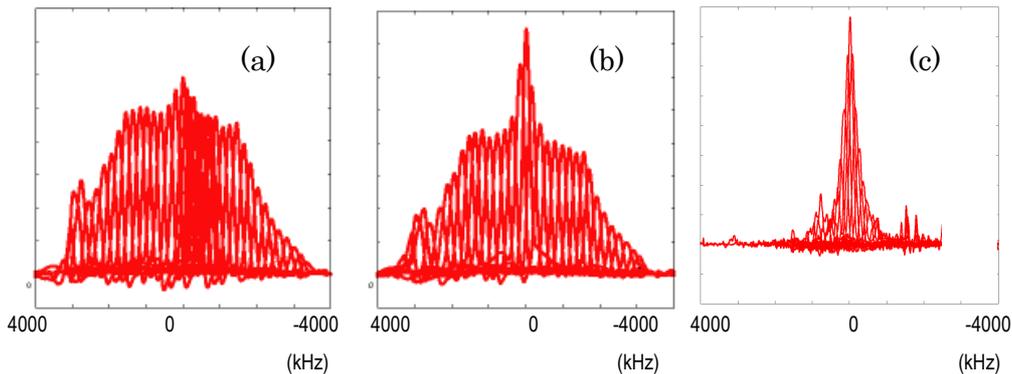


Fig.3 Wide line deuterium NMR of (a)bulk, (b)30nm and (c)10nm ND_4MnF_3 at 4.2K

Fig.4 は、バルク試料と約 10nm ナノ粒子の D-NMR スペクトルの半値幅を温度に対してプロットしたものである。バルク試料がネール温度近傍で反強磁性転移による典型的な臨界現象を示すのに対し、約 10nm のナノ粒子では、4.2K でも内部磁場が小さく、殆ど消滅している。このことから、30~10nm の間に、反強磁性磁気秩序を保てる限界のサイズがあるということがわかる。

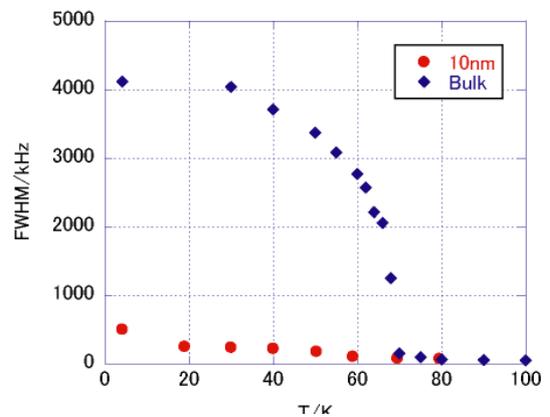


Fig.4 Temperature dependence of internal magnetic field.