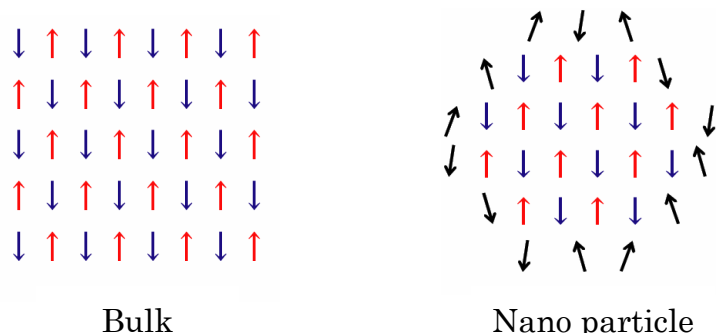


反強磁性体ナノ粒子の表面効果による磁気的な特異性

(北大院・理) ○中村 泰規 丸田 吾朗 武田 定

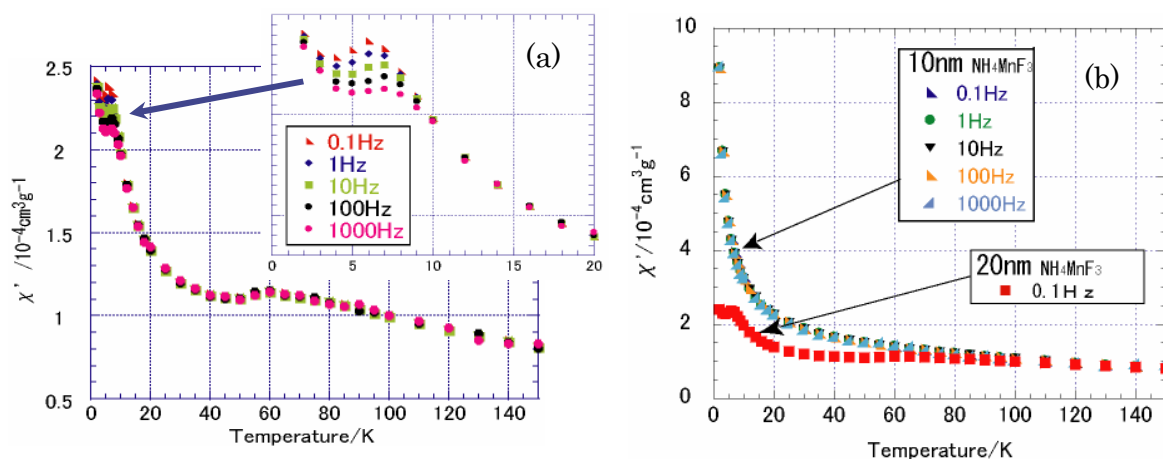
【はじめに】

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の下向きスピンが反平行に整列するため、全体としてはスピンの打ち消しあっている(下図左)。しかし、ナノサイズの粒子では、粒子内部の秩序化されたスピンに対し、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(下図右)、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 NH_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、磁化率を測定することにより、表面スピンの磁化に及ぼす影響を確認した。また、似た構造を持つが、ネール温度以下でスピンキャンテリングにより磁化が残る反強磁性体 NaMnF_3 のナノ粒子の磁化率についても同様に測定し、比較検討する。



【磁化率の測定】

Fig.1 はそれぞれ、 NH_4MnF_3 の(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 .

現在、 NaMnF_3 のナノ粒子を合成中である。 NH_4MnF_3 が典型的な反強磁性体で極低温で磁化が消失するのに対し、 NaMnF_3 ではスピンキャンテリングにより磁化が残る。バルク試料の磁化率は Fig.2 に示すように、ゼロ磁場冷却(ZFC)と磁場冷却(FC)とで大きく異なる。今後、 NaMnF_3 ナノ粒子について磁化率を測定し、ナノ同士で両者を比較検討する予定である。

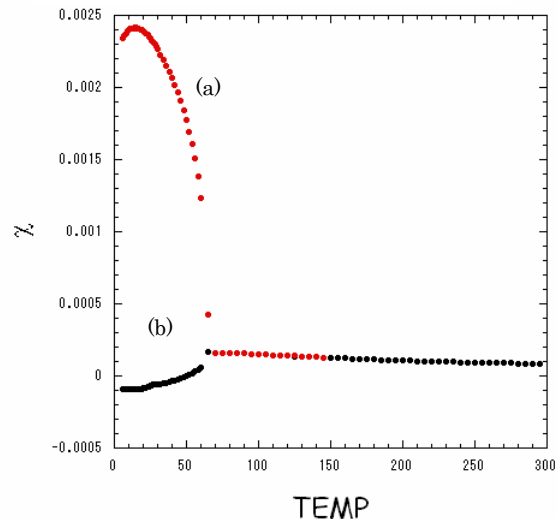


Fig.2 DC magnetic susceptibility of bulk NaMnF_3 of (a)FC, (b)ZFC

【広幅重水素核 NMR】

NH_4MnF_3 を重水素化した ND_4MnF_3 について、広幅重水素核 NMR 測定を行なった。アンモニウムイオン ND_4^{4+} の重水素核は、 Mn^{2+} の電子スピンの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。

下図は、 ND_4MnF_3 の (a)直径約 20nm (c)同約 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)の結果では、広幅の成分と、中央に幅の狭い成分が見える。広幅の成分は、内部スピンの磁気秩序を示しており、バルク試料では、この幅広い成分のみが見られた。一方幅の狭い成分は、表面の電子スピンの秩序化していないことを示している。

一方(c)の約 10nm のナノ粒子では、D-NMR スペクトルの線幅は狭く、磁気秩序は殆どない。このことから、直径約 20nm が、反強磁性磁気秩序を保てる限界のサイズであるということがわかる。

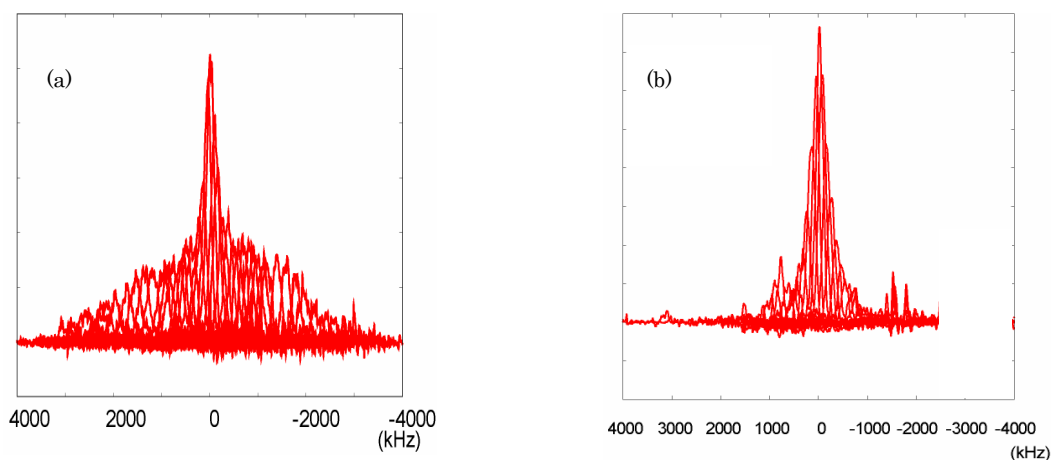


Fig.3 Wide line deuterium NMR of (a)20 nm and (c)10nm ND_4MnF_3 at 4.2K