

【序】典型的なバルクの反強磁性体では向きスピンの数と下向きスピンの数が全体として打ち消しあっている。しかしナノサイズの粒子では粒子内部のスピンの数と比べ、表面のスピンの数が無視できなくなり、表面に打ち消されないスピンが残り特異的な性質を示すと考えられる。本研究では、その表面スピンの状態を調べることを目的とする。ナノ粒子の表面スピンの特徴を調べるため、 $T_N = 75\text{K}$ の反強磁性体のバルクの ND_4MnF_3 と、逆ミセル法で合成した約 30nm のナノ粒子、さらに Mn^{2+} を Zn^{2+} で薄めたバルクの $\text{ND}_4\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{F}_3$ について、磁化率測定、固体高分解能 D-NMR の測定を行ない、これらのスピンの状態を調べ、さらに広幅 D-NMR の測定により、反強磁性相の内部磁場の挙動を比較した。

【結果と考察】 磁化率は、ナノ粒子の表面付近のスピンの寄与により、転移点以下、特に 20K 以下でバルクと異なる挙動を示した。Fig.1 に示したゼロ磁場冷却 (ZFC) と磁場冷却 (FC) の磁化率の比が、加えた磁場によって変化するのは、表面付近のスピンの効果と考えられる。加える磁場が強くなる程、ゼロ磁場冷却と磁場冷却の比は小さくなり、この物質の表面付近のスピンの作る磁気モーメントの配向緩和時間が非常に短いことがわかる。つまりプロッキングが明確に起こるのは測定を行なった最低温度 5K より低温側と考えられる。この表面スピンの状態を微視的に調べるため、まずは常磁性相で、固体高分解能重水素核 NMR のスペクトルを比較した。(Fig.2) バルクのスペクトルと比べて、 Zn を混ぜたものは、 Mn の位置に非磁性の Zn が混じっていて、相互作用が弱まるため、高磁場側に大きな裾をひくスペクトルになっていると考えられる。 30nm の粒子のスペクトルは、打ち消されない表面近傍のスピンの磁気モーメントの寄与で裾に幅広の成分があると考えられる。さらに反強磁性転移後の内部磁場の挙動を広幅重水素核 NMR により調べた。

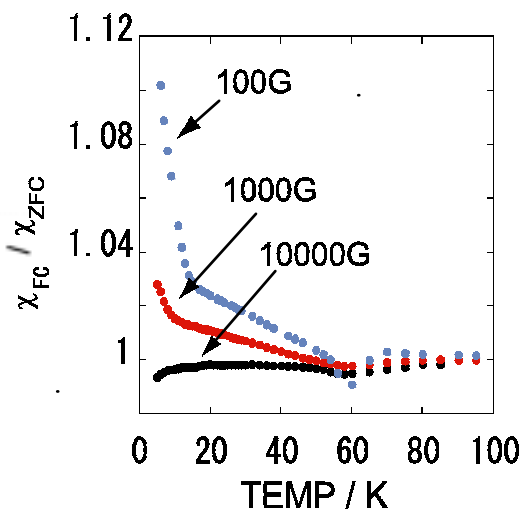


Fig.1 30nm の ND_4MnF_3 の磁化率の磁場依存性

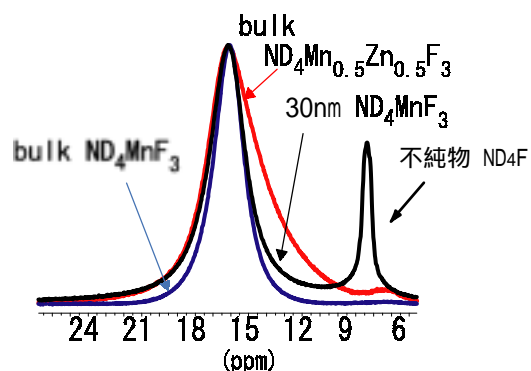


Fig.2 固体高分解能 D-NMR スペクトル

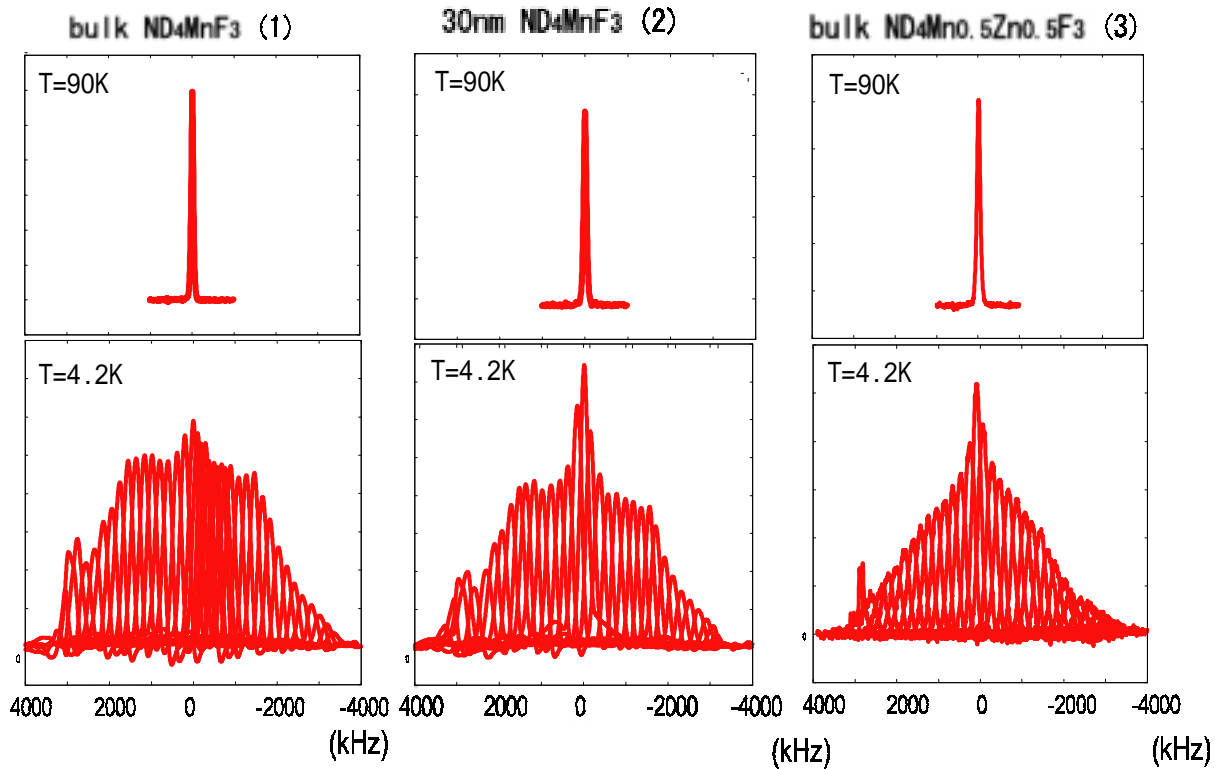


Fig.3 広幅重水素核 NMR スペクトル

Fig.3 は、各サンプルの常磁性相(90K)と反強磁性相(4.2K)の広幅重水素核 NMR スペクトルを示す。スペクトルはエコー法により測定した。反強磁性相では極めて幅が広いため照射周波数を掃引して測定を行なった。全体の包絡線がスペクトルの線形となる。バルクの ND_4MnF_3 のスペクトルは、常磁性相から反強磁性相に相転移すると、4.2K では 4 MHz 位に極めて広がるのがわかる。このスペクトルは Mn の電子スピンの反強磁性に秩序化されたときにできる内部磁場を ND_4 がみていることを示している。30nm の粒子のスペクトルを見ると、スペクトルの中心付近に、バルクとは異なる 470 kHz 位の幅をもったスペクトルがあるのがわかる。これは表面近傍のスピンの効果を示していると考えられる。

Fig.4 は 30nm の ND_4MnF_3 粒子の、幅広い成分と狭い成分の半値幅の温度変化を示している。これと比べると、バルクの $\text{ND}_4\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{F}_3$ の幅広成分の温度変化は、よりゆるやかになっていて、非磁性の Zn の効果により内部磁場に大きな分布があると考えられる。

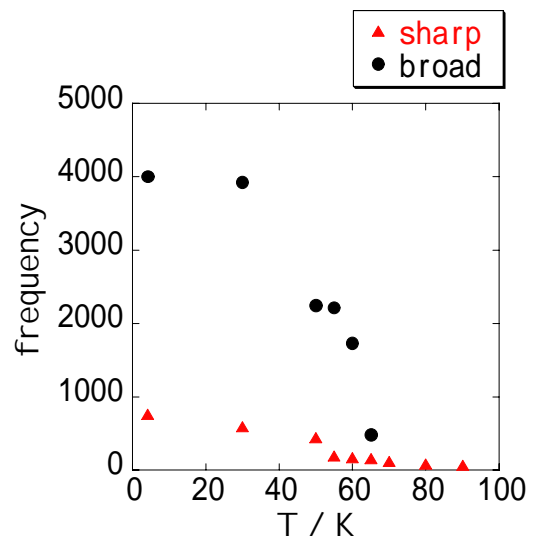


Fig.4 30nm の ND_4MnF_3 の幅広成分と狭い成分の磁場の温度変化