

## 固体 NMR による磁性ナノ微粒子の表面スピンと内部磁場の挙動

(北大院理) 鷲谷隆太, 丸田悟朗, 武田定

**【序】** 磁性ナノ微粒子の集合体は、一個のナノ微粒子の磁気秩序が、転移点以下の温度で、バルクと異なるスピングラス的な特異な磁性を示す。本研究では、反強磁性体のナノ微粒子の表面スピンの状態に着目し、このナノ微粒子の特異な磁性のメカニズムを、固体 NMR を用いて微視的に解析する事を目的とする。本研究では、典型的な反強磁性体  $\text{ND}_4\text{MnF}_3$  のバルク(1)と逆ミセル法で合成した約30nmのナノ微粒子(2)、また  $\text{Mn}^{2+}$  を  $\text{Zn}^{2+}$  で薄めたバルクの  $\text{ND}_4\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{F}_3$ (3) について、固体重水素核 NMR スペクトルや SQUID による直流および交流磁化率を、主にスピンの反強磁性オーダーする低温領域で測定することにより、 $\text{ND}_4\text{MnF}_3$  のナノ微粒子における、特異な磁性のメカニズムの解析を目指す。 $\text{ND}_4\text{MnF}_3$  の単位格子をに示す。

**【結果と考察】** 直流磁化率測定の結果から、20K 以下の温度領域で、ナノ微粒子(2)はバルク(1)と異なり特異な傾向を示していることを確認した。

スピンの反強磁性にオーダーしたスピン状態を微視的に調べるため、固体重水素核 NMR スペクトルを測定した。反強磁性相ではスペクトルが極めて広がるため、スペクトルはエコー法により測定し、照射周波数を掃引して測定を行った。全体の包絡線がスペクトルの線形となっている。4.2K のナノ微粒子(2)のスペクトル (Fig.2 (b)) の中心付近に、バルク(1) (Fig.2(a)) のスペクトルとは異なる成分のスペクトルが現れるのがわかる。これが表面近傍のスピンを見ていると考えられる。また、 $\text{Mn}^{2+}$  に囲まれた  $\text{ND}_4^+$  を半径 4 nm まで考慮に入れたシミュレーションによるスペクトル (Fig.2(a)) の形は、(1)のスペクトル (Fig.2(a)) をほぼ再現する事から、表面近傍のスピンは、中心部分とは異なると考えられる。ナノ微粒子のスペクトル (Fig.2 (b)) の円で囲ったシャープな成分の面積強度は、全体の約 7% であり、これは 30nm の微粒子の表面第一層の単位格子の厚さに相当する。Fig.3 は、 $\text{ND}_4^+$  の D の位置で見た、バルク(1)とナノ微粒子(2)の内部磁場を示している。(2)のコア部分の内部磁場は、4.2K ではバルク(1)のそれとほぼ一致して

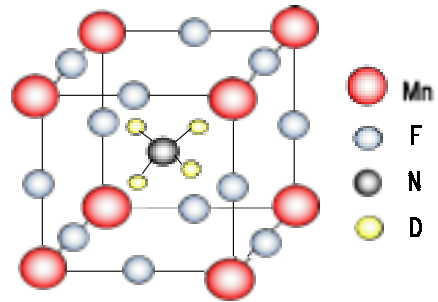


Fig.1 単位格子

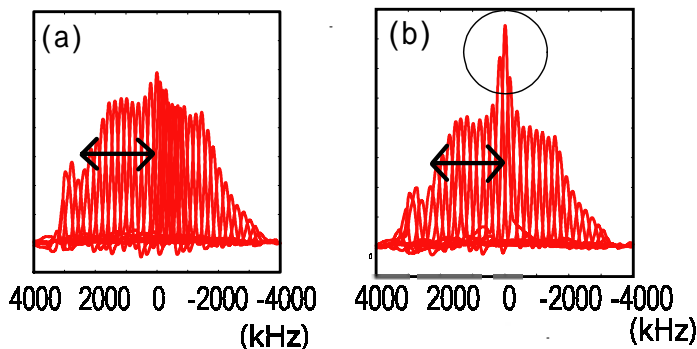


Fig.2 4.2K の固体重水素核 NMR

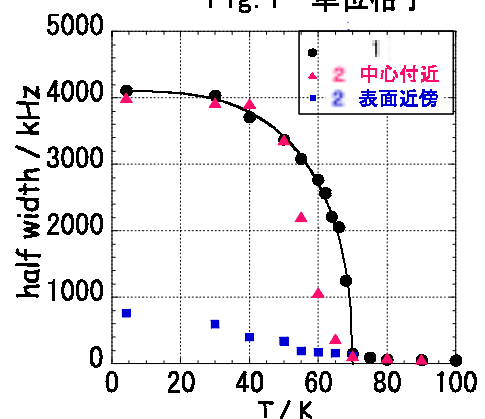


Fig.3 (1)、(2) の内部磁場

いるが、ネール温度に近づくと、(1)と比べて、ナノ微粒子(2)では、コア部分の磁気秩序がより低温で壊れていくという違いを見いだした。また、表面近傍の内部磁場も温度上昇でゆるやかに減少している。

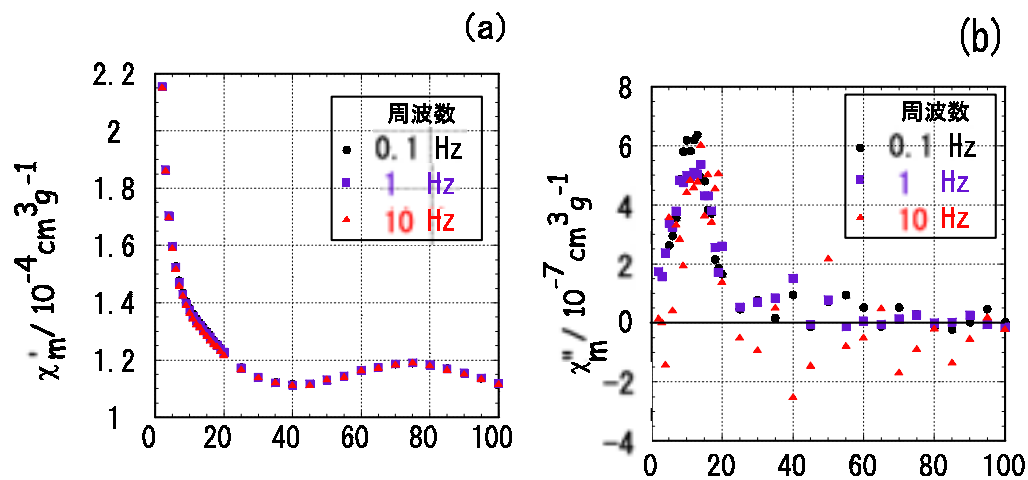


Fig.4 ナノ粒子(2)の $\chi'_m$ と $\chi''_m$ の温度プロット

Fig.4 (a)、(b)はそれぞれ、ナノ微粒子(2)の交流磁化率の各周波数(0.1~10 Hz)における、 $\chi'_m$ と $\chi''_m$ の温度変化を示している。Fig.4 (b)で示した10 K近傍における、 $\chi''_m$ の以上は、バルク試料でまったく見られない。また、Fig.4 (a)で示すように、 $\chi'_m$ では、10 K近傍で温度勾配が変化するが、さらに各周波数での $\chi'_m$ の値を100 Hzの値で割った比をとると、Fig.5に示すように、 $\chi'_m$ でも10 K近傍でわずかな異常が見えてくる。これらのナノ微粒子(2)の $\chi'_m$ と $\chi''_m$ の異常が現れる温度が、測定周波数に依存しないこと、およびこれらの異常はバルク試料では観測されないことから考えて、この10 K近傍の交流磁化率の異常はナノ微粒子の表面スピンの由来した相転移現象と考えられる。ナノ微粒子の表面第一層の単位格子の $\text{Mn}^{2+}$ イオンが $\text{ND}_4^+$ のDの位置に作る内部磁場が小さいこととこのAC磁化率の異常との関係はまだ明確ではないが、現在検討中である。

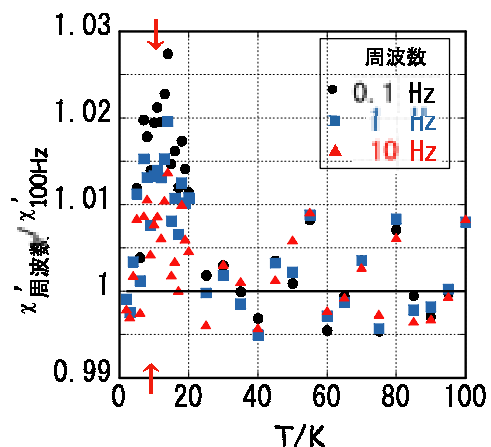


Fig.5 2の $\chi'$ の各周波数における100Hzの値での比

また、プルシアンブルー型錯体で、反強磁性体である、 $\text{Mn}_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ のナノ粒子についても、研究を進めている。

[1] R. Washiya, G. Maruta and S. Takeda, Polyhedron, Available online 31 May 2005.