

アモルファス SiO_2 中の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ モノレイヤーナノクラスターの熱容量の磁場依存性

最近、ナノテクノロジーという言葉をよく耳にします。これは物質のサイズを nm スケールまで小さくすることによって、物質がバルク状態とは異なる特異な性質をもつようになることを利用して、今までにない新しい物質を開発することを意図しています。ナノスケール磁性体もその一例で、バルク状態の磁性物質を nm スケールまで微小化することによって、新しい磁性物質の開発が期待できます。ナノスケール磁性体の開発には、主に物理学者が用いるいわゆるトップダウン方式と、主に化学者が用いるいわゆるボトムアップ方式があります。前者は微粒子フェライトが、後者は Mn_{12} クラスターに代表される単分子磁性体が例として挙げられます。ナノスケール磁性体は、新しい磁気メモリというような応用の面ばかりでなく、超常磁性や磁化量子トンネリング (QTM) などの興味深い現象を示すことで近年盛んに研究されています。

今回紹介するアモルファス SiO_2 中の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ モノレイヤーナノクラスター（以後 Ni-MNC と省略）は、トップダウン方式で作られたナノスケール磁性体です。Fig. 1 に示

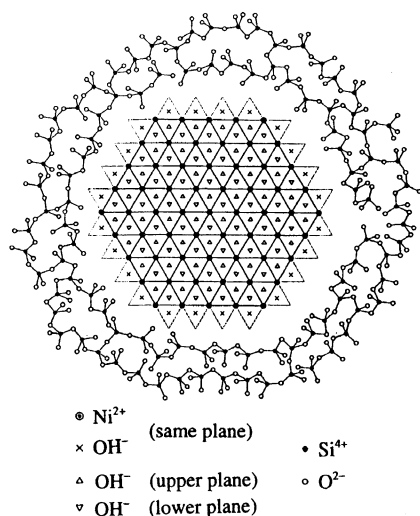


Fig. 1. Crystal structure of Ni-MNC in amorphous SiO_2 .

されるように、平均直径が約 2.5nm の Ni-MNC が均一にアモルファス SiO_2 中に存在しています。バルクの $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 結晶は $S = 1$ の Ni^{2+} イオンの三角格子から成る層状構造をとります。三角格子の面内には強い強磁性的相互作用が働いていますが、面間の弱い反強磁性的相互作用により、 $T_N = 25.75 \text{ K}$ で反強磁性相転移を示し、3次元反強磁性体になります。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 結晶を微粒子化すると、反強磁性相転移が低温側にシフトし、さらにブロードになるという顕著なサイズ効果が見出されています (M. Sorai *et al.*, *J. Chem. Thermodyn.*, **1**, 119 (1969)).

Ni-MNC は、磁気測定結果から 100 K 以下で超常磁性的になり、約 10 K で強磁性相転移を示すことがわかっています。また、強磁性相転移温度とほぼ同じ温度で磁化の凍結が観測され、その温度以下では QTM も見出されました。

今回、私たちは零磁場下および磁場中での Ni-MNC の熱容量測定を行い、Ni-MNC の興味深い磁気的性質を熱力学的立場から調べました。Ni-MNC は $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液と $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を混合することによって沈殿物として得ました。元素分析結果は $N_{\text{Ni}}/N_{\text{Si}} = 1.05$ でした。零磁場下での熱容量測定は微量試料用断熱型熱量計を用いて、磁場中での熱容量は緩和型熱量計 (Quantum Design 社製 PPMS 6000) を用いて行いました。

Fig. 2(a) および Fig. 3(a) は Ni-MNC の全体の熱容量からアモルファス SiO_2 の熱容量を差し引いた零磁場下および磁場中での Ni-MNC の見かけの熱容量です。零磁場下での熱容量では、20 K 付近にブロードな熱異常が観測されました。しかし、磁気測定で指摘されているような磁気秩序や磁気凍結による顕著な熱異常は見出されませんでした。さらに磁場を増加させると、熱異常は高温側にシフトしました。

過剰熱容量を見積もるため、熱異常の影響のない温度領域を 5 自由度と 10 自由度のデバイ

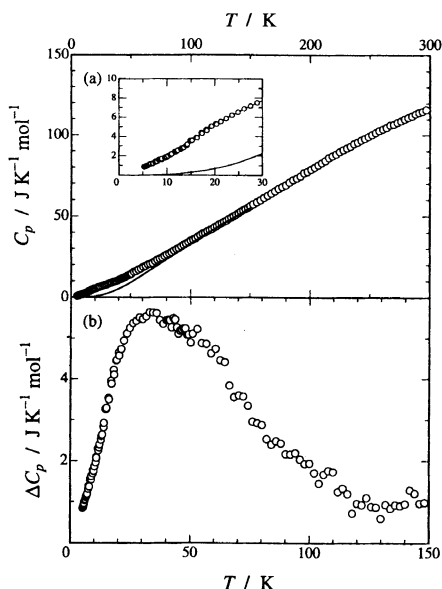


Fig. 2. Apparent heat capacities (a) and excess heat capacities (b) of Ni-MNC without magnetic field. Inset in (a) indicates the apparent heat capacities in the vicinity of the thermal anomaly around 20 K. Solid curve in (a) shows the normal heat capacity.

関数を用いてフィッティングして正常熱容量を決めました (Fig.2(a) の実線). そして, 得られた正常熱容量を全体の熱容量から差し引くことによって過剰熱容量を計算しました. 得られた零磁場下および磁場中での過剰熱容量を Fig. 2(b) および Fig. 3(b) に示します. 磁場の増加と共に, 20 K 付近の熱異常は高温側にシフトし, 熱異常の大きさも大きくなりました. このことは Ni-MNC 内および Ni-MNC 間に

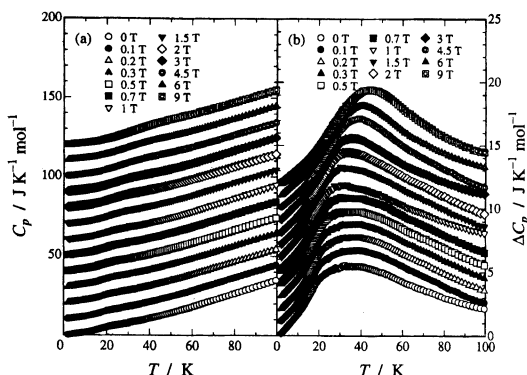


Fig. 3. Apparent heat capacities (a) and excess heat capacities (b) of Ni-MNC with magnetic fields. For the sake of clarity, the origin of each isofield plot is located at intervals of $10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ in (a) and $1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ in (b), respectively.

強磁性相互作用が働いていることを意味します.

零磁場下での熱異常によるエンタルピーおよびエントロピー変化は, それぞれ 424 J mol^{-1} , $10.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と見積もられました. このエントロピー変化は $S = 1$ のスピン系で予想されるエントロピー変化 $R \ln 3 (= 9.13 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ と良く一致しました. したがって, 観測された熱異常は Ni^{2+} ($S = 1$) の磁気秩序化によるものであることがわかります. 現在, 磁気熱異常のさらなる解析が進行中です.

(宮崎裕司)

発表

宮崎裕司, 一柳優子, 君嶋義英, 徂徠道夫, 第 38 回熱測定討論会 (金沢, MS1-2B0940 (2002)).

Magnetic-Field-Dependent Heat Capacity of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Monolayer Nanocluster in Amorphous SiO_2

Heat capacities of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ monolayer nanocluster (Ni-MNC) in amorphous SiO_2 were measured by adiabatic calorimetry without magnetic field and by relaxation method with magnetic field to investigate the magnetic properties of Ni-MNC. A broad thermal anomaly was observed around 20 K. However, a remarkable change of the heat capacity due to the magnetic ordering and the magnetic freezing was not found around the temperature expected from the magnetic measurements. As increasing magnetic field, both the temperature and the height of the thermal anomaly were increased. The enthalpy and entropy gains due to the thermal anomaly were estimated to be 424 J mol^{-1} and $10.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, respectively. The entropy gain agreed well with the expected value for $S = 1$ spin systems, $R \ln 3 (= 9.13 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$.

(by Y. Miyazaki)