

(様式第4号)

LaNb_{1-x}Mn_xO₄ (x = 0.05, 0.1 and 0.2)の XAFS 測定と SR-XRD 測定

XAFS and SR-XRD measurements of LaNb_{1-x}Mn_xO₄ (x = 0.05, 0.1 and 0.2)

古曳重美, 筒井蒔, 岡田浩一, 川上俊輔

Shigemi Kohiki, Fuki Tsutsui, Koichi Okada, Syunsuke Kawakami

九州工業大学

Kyusyu Institute of Technology

1. 概要

LaNb_{1-x}Mn_xO₄ (x = 0.05, 0.1 and 0.2)中には Nb サイトの一部を置換した Mn により構成される強磁性ナノクラスターが存在すると考えられる。この Mn 原子周辺の局所構造を調べるため Mn-K 吸収端 XAFS を測定した。Mn 置換による単斜晶系 LaNbO₄ 格子の変形は、もともと Nb を取り囲んでいた酸素の四面体籠が Nb の Mn 置換により変形して引き起こされたと考えられる。この変形を調べるため、同時に SR-XRD 測定も行った。

(English)

We measured the Mn K-XAFS spectrum of LaNb_{1-x}Mn_xO₄ (x = 0.05, 0.1 and 0.2) samples to examine local structure of ferromagnetic Mn-nanoclusters built in the monoclinic LaNbO₄ crystalline lattice. Moreover, we also measured SR-XRD pattern of the samples for probing origin of deformation of the LaNbO₄ lattice due to the Mn substitution for Nb.

2. 背景と研究目的:

磁気秩序と電荷秩序が同時に発現するマルチフェロイク材料開発の一環として、今回既に強弾性相転移温度での誘電率異常を報告¹⁾した LaNbO₄ の Nb サイトの一部を 3d 遷移金属元素の一つである Mn で置換し、つまり LaNbO₄ に磁気モーメントを導入した LaNb_{1-x}Mn_xO₄ を合成し、その誘電性と磁性を調べた。²⁾ この LaNb_{1-x}Mn_xO₄ は特に興味深い磁気挙動、即ち温度依存磁化に於ける多段転移を示したが、この物性の起源を理解するためには試料の構造、就中結晶の平均構造(長距離秩序)とその中に存在する置換元素まわりの局所構造(短距離秩序)を知らなければならない。その為、九州シンクロトン光研究センターにおいて LaNb_{1-x}Mn_xO₄ (x = 0.05, 0.1 and 0.2)試料の XAFS 測定と SR-XRD 測定を行った。

強弾性相である単斜晶 LaNbO₄ の Nb 副格子に注目すると、最近接の Nb 原子同士は c 軸方向に伸びた Nb-Nb ジグザグ鎖を形成し、さらにこの Nb 鎖が三角格子状に積み重ねられた構造を成していることがわかる。Nb 鎖内の原子間距離は 0.35nm で、この Nb サイトに磁気モーメントを有する遷移金属元素を導入すれば、d_{yz} 軌道を通じて、弱いながらも鎖内に交換相互作用が生

じ、酸素を介して積層している鎖間には超交換相互作用が同時に生じるものと期待される。また、適度の酸素欠損が導入されれば鎖間ではフラストレーションが生じ、特異な磁気特性が発現すると期待される。

さて、今回は7+まで複数の価数をとる Mn を用い、Nb⁵⁺ をイオン半径が近い Mn⁴⁺ で置換して LaNbO₄ に磁気モーメントを導入する事とし、LaNb_{1-x}Mn_xO₄ (x = 0 - 1)多結晶試料を合成した。この LaNb_{1-x}Mn_xO₄ 試料は、x = 0.2 以下で単相の Lab-XRD 図形を示したが、それ以上の x 値を有する試料では多かれ少なかれ第二相の共存が認められた。従って、電気特性や磁気特性の測定は x = 0.2 以下の単相 LaNb_{1-x}Mn_xO₄ 試料を中心に行うこととした。

SQUID 磁束計を用いた磁気測定により見いだされた多段転移より、我々は Nb サイトを置換した Mn に由来した強磁性ナノクラスターの形成を考えるに至った。この Mn-強磁性ナノクラスターの存在を確かめるには、Mn K 吸収端の X 線吸収微細構造を測定し、Mn 原子周辺の局所構造(短距離秩序)を明らかにする必要がある。勿論、Mn が酸素四面体籠の中心に在る Nb を置換すれば籠が変形し、その変形した籠が周期的に配列されれば回折図形(長距離秩序)も変化する

る。置換量に依存する筈であるが、Mn-強磁性ナノクラスターの形成(短距離秩序)はMn原子を囲む酸素四面体籠の配向秩序化(長距離秩序)と符合するので、放射光回折測定とRiedveld解析による置換量依存格子変形を明らかにする必要がある。

3. 実験内容:

XAFS測定

実試料として $\text{LaNb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($x = 0.05, 0.1$ and 0.2)多結晶を、参照試料として MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 そして MnO を、それぞれ合成してMn K吸収端のX線吸収スペクトルを測定した。

Mn 濃度の低い $x = 0.05$ 試料は蛍光法と転換電子収量法を、それよりMn濃度の高い $x = 0.1$ 試料は蛍光法を、そして最もMn濃度の高い $x = 0.2$ 試料は蛍光法及び透過法を用いた。 $x = 0.05$ 試料の場合、蛍光法では信号のS/N比が小さく、転換電子収量法を用いることにした。S/N比を向上させる為、50回の繰り返し測定による信号貯め込みを行った。 $x = 0.2$ 試料の場合、重量比で約1:17となるようにBNと混合したペレットを透過測定したが、S/N比が小さく蛍光法を用いることにした。参照試料はBNと重量比で1:57~70となるように混合し、ペレット状に成型して透過測定に供した。

SR-XRD測定

通常の粉末測定と同様に $\text{LaNb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($x = 0.05, 0.1$ and 0.2)多結晶試料をガラス試料板の凹部に充填し、ゴニオメーターに装着した。入射光のエネルギーを12 keV($\lambda = 1.00 \text{ \AA}$)とし、ステップスキャン法(ステップ幅0.02 deg. 積算時間4 sec.)で θ -2 θ 測定を行った。

4. 結果、および、考察:

XAFS測定

Figure 1 に $\text{LaNb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($x = 0.05, 0.1$ and 0.2)のXANESスペクトルを示した。各試料の主ピークは6554 - 6555 eVに在り、ほぼ一致している。 $x = 0.05$ 試料は $x = 0.1$ 試料や $x = 0.2$ 試料のそれに較べてピーク幅が広く、またピーク分離は良くないが第二ピークが6566 eVに、第三ピークが6576 eVに現れている。 $x = 0.1$ 試料や $x = 0.2$ 試料も6566 eVに第二ピークが現れているが、 $x = 0.05$ 試料で認められた第三ピークは現れていない。プレッジピークは何れも6538 eVに現れている。これらの特徴より $x = 0.05$ 試料のMn-強磁性ナノクラスターは $x = 0.1$ 試料や $x = 0.2$ 試料のそれに較べて小さいことが分かる。三試料ともプレッジピークや主ピークのエネルギーはほぼ同様であり、各試料に於けるMn d-O p軌道混成やMn4s軌道と3d軌道の混合、即ち電子構造はほぼ同様である。

Figure 1 のスペクトルは、今回測定した参照試料や種々のMn酸化物^{3,4}、そして LaMnO_3 の

それ^{5,6}とも異なる。これは LaNbO_4 のNbサイトは四配位四面体構造をとるのに対し、参照試料や LaMnO_3 のMnは六配位八面体構造をとるためである。

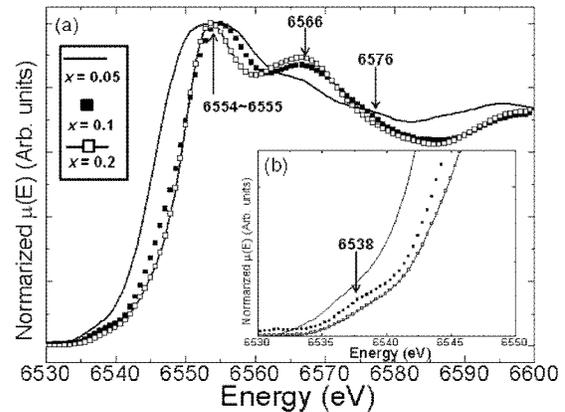


FIG. 1 $\text{LaNb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($x = 0.05, 0.1$ and 0.2) 多結晶体のXANESスペクトル

SR-XRD測定

LaNbO_4 単斜晶系格子の変形を反映する回折図形を得たので、この後Riedveld法を用いて構造解析を行う。

5. 今後の課題:

XAFS測定から得られたMn-強磁性ナノクラスターの構造とSR-XRD測定の解析から得られたそれとが相互に矛盾なく成立する事を確かめるとともに、更に透過電子顕微鏡を用いてMn-強磁性ナノクラスターの存在を確かめる予定である。

6. 論文発表状況・特許状況

無し

7. 参考文献

- 1) S. Kohiki, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 6596 (2005).
- 2) 筒井他, 第56回応用物理学関係連合講演会, 2009.
- 3) F. Farges, *Phys. Rev. B* **71**, 155109 (2005).
- 4) T. Yamamoto, et al. *J. Phys. Chem.* **103**, 2385 (1999).
- 5) A.Y. Ignatov, et al. *Phys. Rev. B* **64**, 014413 (2001).
- 6) Q. Qian, et al. *Phys. Rev. B* **64**, 024430 (2001).

8. キーワード

・マルチフェロイク材料
強磁性、強誘電性、強弾性など複数の秩序状態を併せ持ち、それらが互いに結合している材料系。

・強弾性体
無応力状態で結晶格子の歪みに複数の配向状態を持つ物質。外場(応力)印加によりそれらの状態間で遷移が生じる。

