

## Mn ドープ $\text{LaNbO}_4$ の XAFS 分析

○岡田浩一<sup>1</sup>, 川上俊輔<sup>1</sup>, 古曳重美<sup>1</sup>, 筒井露<sup>2</sup>, 出口博之<sup>1</sup>, 美藤正樹<sup>1</sup>, 宍戸統悦<sup>3</sup>, 三留正則<sup>4</sup>  
九工大院工<sup>1</sup>, 九工大院工(当時)現 IHI<sup>2</sup>, 東北大金研<sup>3</sup>, 物材機構<sup>4</sup>

多機能材料応用が期待される透明誘電体  $\text{LaNbO}_4$  の結晶構造は、頂点及び辺を共有せず  $\text{Nb}^{5+}$  の位置である酸素 4 面体サイトを有する。このサイトを  $\text{Nb}^{5+}$  と異なる価数を取り得る  $\text{Mn}$  で置換すれば、局在スピンの共に酸素欠損が導入される。酸素欠損に伴う局所的な構造緩和により、超交換相互作用が可能となる、酸素 4 面体サイトと酸素 5 面体サイトが頂点共有した構造が期待される<sup>1)</sup>。我々がこれまで報告した Mn ドープ  $\text{LaNbO}_4$  の強磁性<sup>2)</sup>は、この局所的な構造緩和によるものと考えている。そこで今回、Mn 周りの局所構造を調査するため Mn ドープ  $\text{LaNbO}_4$  の X 線吸収微細構造分析を行うこととした。図 1 に Mn K 端の XANES スペクトルを示す。参照用として測定した Mn 酸化物のスペクトルと比較すると、6554eV 付近に位置するメインピークはブロードであり、Nb サイトの Mn 置換による局所的な構造緩和を反映したものと考えられる。

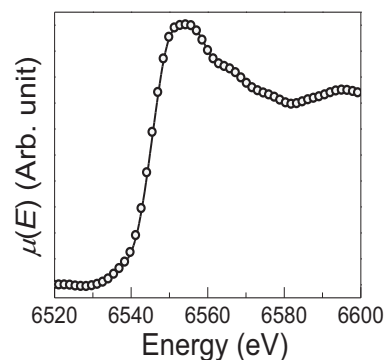


図 1  $\text{LaNb}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_4$  の XANES スペクトル

1. A. Kuwabara et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009) 5550.
2. 筒井露ら, 第 56 回応用物理学関係連合講演会, (2009) 1a-Q-29.

KOHIKI Lab. Phys. Chem. Solids, KIT

北九州産業学所推進機構・九州シンクロトン光研究センター合同シンポジウム  
(北九州学術研究都市 2010年7月20日)

## MnドーピングLaNbO<sub>4</sub>のXAFS分析

九工大院工 ○岡田浩一, 川上俊輔, 古曳重美, 出口博之, 美藤正樹  
九工大院工(当時)現H4I 筒井藤  
東北大全研 穴戸統俊  
物材機構 三留正則

1-1 Serrui, Tobata, Kitakyushu 804-8550, Japan +81-93-884-3310 (voice), -3300 (fax)

KOHIKI Lab. Phys. Chem. Solids, KIT

### LaNbO<sub>4</sub>の結晶構造

単斜晶系, 空間群: I2/a (I2/c)  
a=5.5647  
b=11.5194  
c=5.2015 (Å)  
β=94.10°

### LaNbO<sub>4</sub>の特徴

- ・誘電体
- ・バンドギャップ ~ 5 eV
- ・青色発光
- ・構造相転移@495 °C  
単斜晶系 (低温相) ⇌ 正方晶系 (高温相)
- ・強弾性

### LaNbO<sub>4</sub>の磁性体化

- ・磁場による電気・光学特性制御
- ・電場(光)による磁気特性制御を期待

1-1 Serrui, Tobata, Kitakyushu 804-8550, Japan +81-93-884-3310 (voice), -3300 (fax)

KOHIKI Lab. Phys. Chem. Solids, KIT

### LaNbO<sub>4</sub>の磁性体化

Nbサイト

- ・酸素4配位 (4面体)
- ・頂点、辺共有がない

酸欠欠損の導入 局所的な構造緩和

酸素を介したNbサイトの結合 (頂点共有した6面体と4面体の形成)  
A. Sawada et al. Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 6560

Nb<sup>5+</sup>と異なる価数を取りうる遷移金属元素によるNbサイト置換

酸欠欠損とスピンの導入

超交換相互作用による(反)強磁性

1-1 Serrui, Tobata, Kitakyushu 804-8550, Japan +81-93-884-3310 (voice), -3300 (fax)

KOHIKI Lab. Phys. Chem. Solids, KIT

### LaNb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4</sub>

XRD  
x = 0.05 ~ 0.1 LaNbO<sub>4</sub>相のみ  
x = 0.2 LaNbO<sub>4</sub>相(メイン) + LaMnO<sub>3</sub>相

XANES (Mn K端)  
x = 0.05 局所的な構造緩和と起因した、ブロードなメインピーク

LaNbO<sub>4</sub>相に対し、Mnは5%程度まで置換する

1-1 Serrui, Tobata, Kitakyushu 804-8550, Japan +81-93-884-3310 (voice), -3300 (fax)

KOHIKI Lab. Phys. Chem. Solids, KIT

### x = 0.1

$M$  ( $\times 10^3 \mu_B/\text{Mn}$ ) vs  $T$  (K) (FC, ZFC,  $H = 100 \text{ Oe}$ )

$\chi''$  ( $\times 10^3 \mu_B/\text{Mn}$ ) vs  $T$  (K) (1000 Hz, 100 Hz, 10 Hz)

$\Delta T_p(T_p^2 \log T_p) = 0.02$

T < 160 K ゼロ磁場冷却磁化と磁場中冷却磁化の分岐 → 磁性ナノ粒子分散系

x = 0.1 強磁性ナノクラスター (LaMnO<sub>3</sub>ナノ粒子) に起因したスピングラス

1-1 Serrui, Tobata, Kitakyushu 804-8550, Japan +81-93-884-3310 (voice), -3300 (fax)

KOHIKI Lab. Phys. Chem. Solids, KIT

### x = 0.05

$M$  ( $\times 10^3 \mu_B/\text{Mn}$ ) vs  $T$  (K) (FC, ZFC,  $H = 1000 \text{ Oe}$ )

$\chi''$  ( $\times 10^3 \mu_B/\text{Mn}$ ) vs  $T$  (K) (10 Hz, 100 Hz)

→ 2型のZFC磁化は見られない

→ FC磁化とZFC磁化は殆ど同じ挙動

→ 磁性ナノ粒子分散系ではない

x = 0.05 格子位置を置換したMnによる磁性の発現

1-1 Serrui, Tobata, Kitakyushu 804-8550, Japan +81-93-884-3310 (voice), -3300 (fax)

