

単色・白色中性子を活用した 物性材料研究

藤田 全基

東北大学 金属材料研究所

材料評価・解析研究ユニット

茨城県東海村



白色中性子源
高品質データ
多彩な測定環境

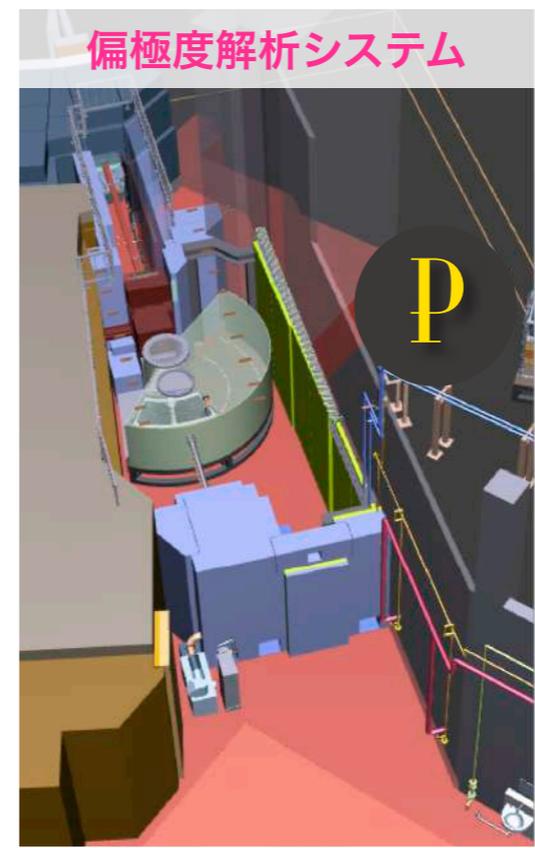
単色中性子源
高効率測定
簡便な利用

物質・生命科学実験施設

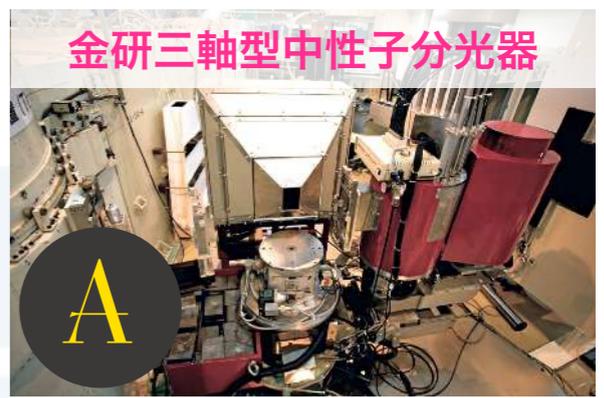
研究用原子炉施設

A, T, H

Bird-View of J-PARC 01
©J-PARC



- (P) POLANOハ
偏極中性子チョッパー分光器
- (A) AKANE
三軸中性子分光器
- (T) TOPAN
偏極中性子三軸分光器
- (H) HERMES
高能率中性子粉末回折装置



大強度陽子加速器施設 物質・生命科学実験施設

2019年4月からMLFの一般課題で利用者を受け入れている。
並行して、偏極中性子実験を行うための環境整備を、コミッ
ショニングで進めている。

研究用原子炉施設

三台の中性子散乱装置を設置、共同利用に供している
2010年11月以降、原子炉の運転停止が続いていたが、
2021年2月に再稼働し、7月から供用運転が再開された。

HERMES (高能率中性子粉末回折装置)

高品質データ取得を可能とする高利便性回折装置



装置概要

Monochrometer	Ge(331) vert. focused Height: 20 cm, mosaic: 10' $2\theta_M = 116^\circ$ ($\lambda = 2.202 \text{ \AA}$)
Collimations	1st: 12' 2nd: open 3rd: 18' ~ 24'
Angle range	$2 < 2\theta_S < 160^\circ$ ($0.1 < Q < 5.6 \text{ \AA}^{-1}$)
Distances	Monochro-sample: 250 cm Sample-detector: 135 cm
Detector	^3He -type detector (150 tubes)
Temperature range	K4K-GM (4 K – RT), high-T refrigerator (10 – 700 K)

HERMESで可能なこと

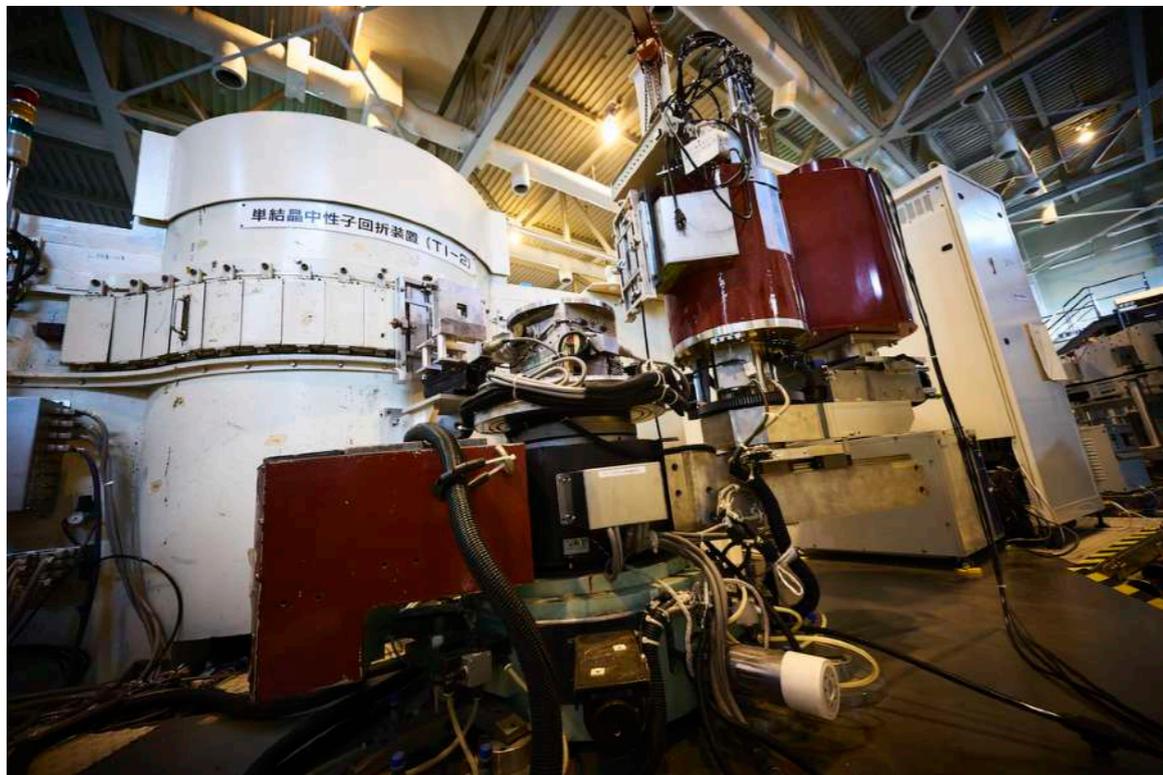
- 磁気構造、結晶構造の決定
- 重い元素を含む化合物中の軽元素の構造決定
- イオン伝導経路の決定
- 微量試料(50mg)の構造解析
- 液体、アモルファスなどの広範囲S(Q)測定

迅速、柔軟な測定の実施

- Mail-in Service (事前相談)
- 構造解析の代行
- 若手・初心者の実験支援
- プロジェクト研究との連携

AKANE (金研三軸型中性子分光器)

測定環境開発・トライアルユース・教育兼用装置



AKANEで可能なこと

- 特殊環境下測定 (高圧・強磁場・高電圧等)
- デバイス・測定手法開発等の試験
- バルク試料の結晶性評価
- 簡単な磁気構造、結晶構造の決定
- 秩序変数の温度変化測定 (臨界指数の決定)
- 素励起 (フォノン, マグノン等) の観測

装置概要

Monochrometer	Ge(311)/(511) vert. focused Height: 20 cm, mosaic: 10'~15'
Analyzer	PG002 ($\eta_A = 30' \sim 40'$)
Collimations	1st: guide(20') 2nd, 3rd, 4th: 15', 30', 60', blank
Angle range	Ge(311): $2\theta_M = (\text{fixed}) 72.6^\circ$ (2.02 \AA), $Q_{\text{max}} \sim 5.1 \text{ \AA}^{-1}$, $-5 \leq 2\theta_S \leq +110 (\pm 0.01)$, $-90 \leq 2\theta_A \leq +90 (\pm 0.01)$,
Beam size	20mm-w x 50mm-h
Detector	^3He -type tube detector $\phi 25\text{mm}$
Temperature range	K4K-GM (4 K - RT), high-T refrigerator (10 - 700 K)
Software	FILMAN-J, TEMCON

中性子利用の可能性の追求

- 金研共同利用研究との連携
- 開発・トライアル・教育の実施
- 単発利用・長期利用に対応

TOPAN (東北大学中性子散乱分光器)

偏極中性子による先端磁性研究を推進する装置



TOPANで可能なこと

- 素励起の観測と偏極中性子による分離
- 垂直中性子偏極 (p_z) による
磁気モーメント方向の同定
- 水平散乱面内中性子偏極 (p_x, p_y) による
干渉項、カイラル項の測定

装置概要

Monochrometer	PG(002), mosaic: 40' - 60' double-focused, Heusler(111)
Analyzer	PG(002) ($\eta_A = 30' \sim 40'$) double-focused
Collimations	1st: 15', 30' 2nd, 3rd: 10, 15', 30', 60', 100' 4th: 15', 30', 60', 100'
Angle range	$15 \leq 2\theta_S \leq 78^\circ$, $-5 \leq \theta_S \leq 120^\circ$, $0 \leq 2\theta_A \leq 80^\circ$
Beam size	40mm-w x 80mm-h (max)
Detector	^3He -type tube detector $\phi 2'' \times 100\text{mm}$
Temperature range	GM refrigerator & orange cryostats (1.5 - 600 K)
Software	FILMAN-J, TEMCON

先端・基盤研究の推進

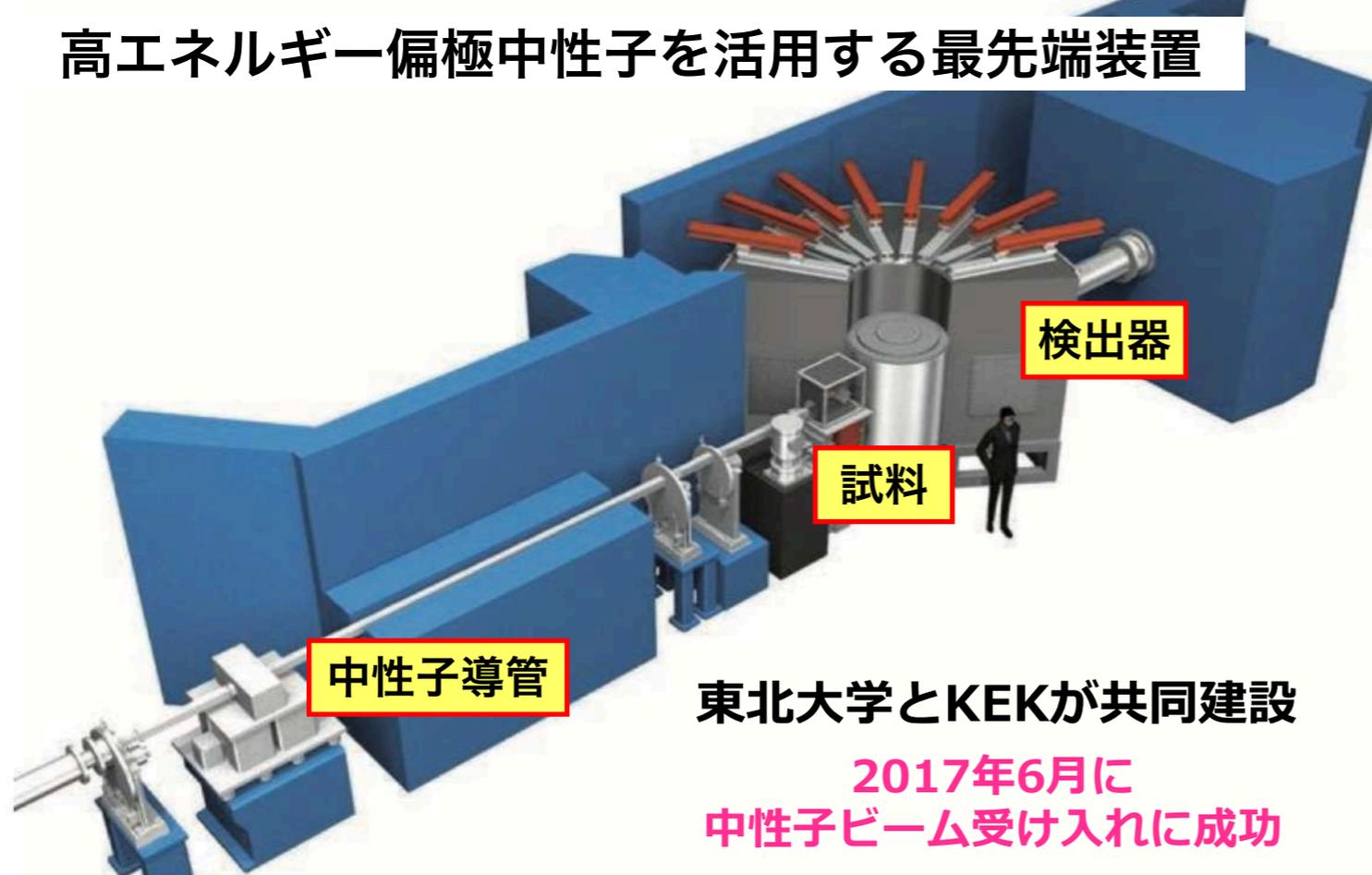
- 装置開発課題 (教育を含む)
- 偏極中性子の長期利用に対応

POLANO

- Polarized Neutron Spectrometer -

POLANO (機能性材料研究システム)

高エネルギー偏極中性子を活用する最先端装置



東北大学とKEKが共同建設

2017年6月に
中性子ビーム受け入れに成功

装置概要

Incident energy (unpolarized)	1-500 meV 1-100 meV
energy resolution Q resolution	$\Delta E / E_i \geq 4\%$ @elastic 1 to 2% = $\Delta Q / k_i$
Detector coverage Horizontal Vertical	-20° to 120° -8° to 8°
Beam size	50mm-w x 50mm-h (max)
Detector	³ He-type tube detector 1D-PSD [$\phi = 19$ mm, L = 600 mm]
Intensity@100meV	$\sim 5 \times 10^{14}$ n/sec/cm ² /1MW



2013/2
Construction started



2013/12
Shielding Blocks



2014/9
Catwalk



2015/1
Vacuum chamber



2016/3
Detector Banks



2017/6
池田 大河原 横尾 藤田
First neutron beam received



TOHOKU UNIVERSITY

中性子利用プラットフォームの構築 -PATH-

中性子装置群のプラットフォーム化とメリハリのある利用

— 東北大学中性子散乱装置群 (PATH) —

- | | | |
|---------------|--|-----|
| POLANO | … 最先端偏極中性子研究推進装置 | 挑戦性 |
| AKANE | … 複合測定環境開発・トライアルユース・教育兼用装置
(CROD: 試料評価・実験準備用装置) | 汎用性 |
| TOPAN | … 偏極中性子研究推進装置 (POLANOと関係) | 先端性 |
| HERMES | … 高利便性と高品質データ取得が共存する回折装置
(HERMES-E: 技術開発・教育用装置) | 利便性 |

トライアル・高効率測定

**AKANE
HERMES**

洗練された
入門機

汎用性

利便性

研究の深化 (重点化)

シナジー効果
セレンディピティー効果

新規分野の開拓 (テーマ化)

専門的利用

**POLANO
TOPAN**

高性能な
専門機

先端性

挑戦性



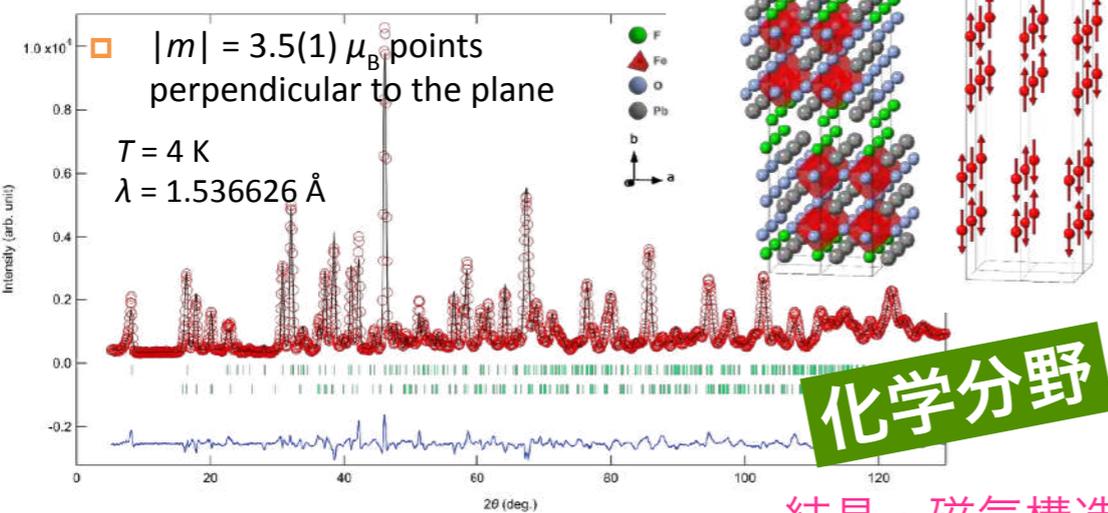
TOHOKU UNIVERSITY

中性子研究の推進と利用の拡大 -PATH-

- テーマ：1. **構造研究**を軸とする中性子利用研究の普及
 2. **偏極中性子**利用と中性子技術開発による**先端磁性研究**の推進

サイエンスのピークの引き上げと裾野の拡大 を図る

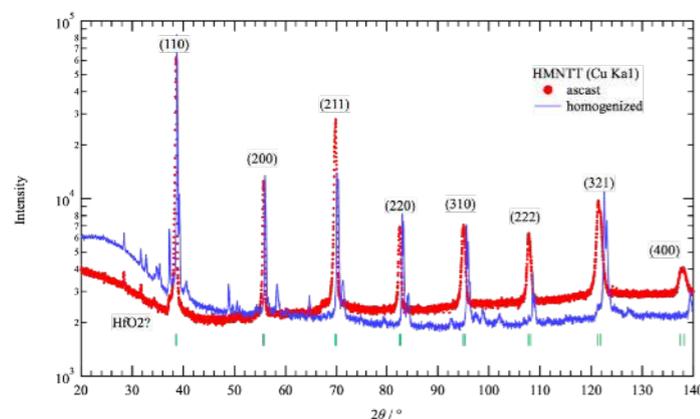
① 複合アニオン化合物



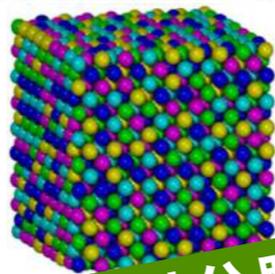
化学分野

結晶・磁気構造の決定

ハイレントロピー合金



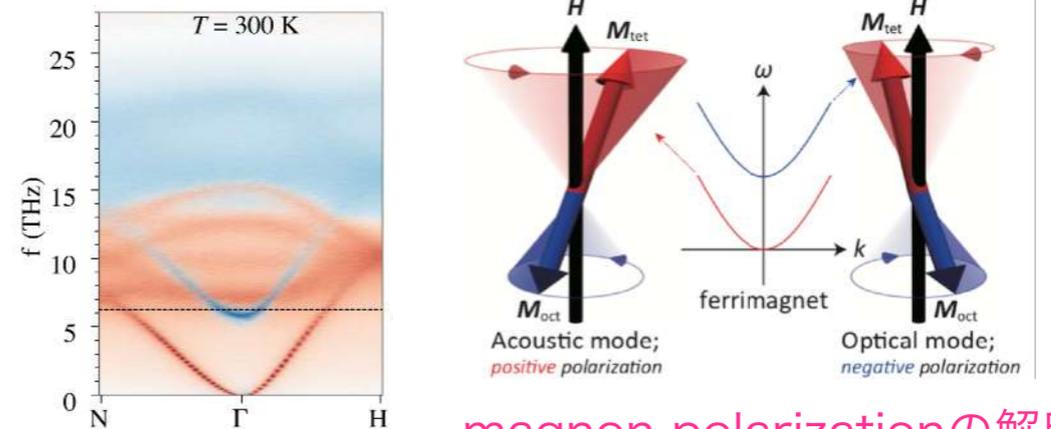
HfMnNiTiTa



材料分野

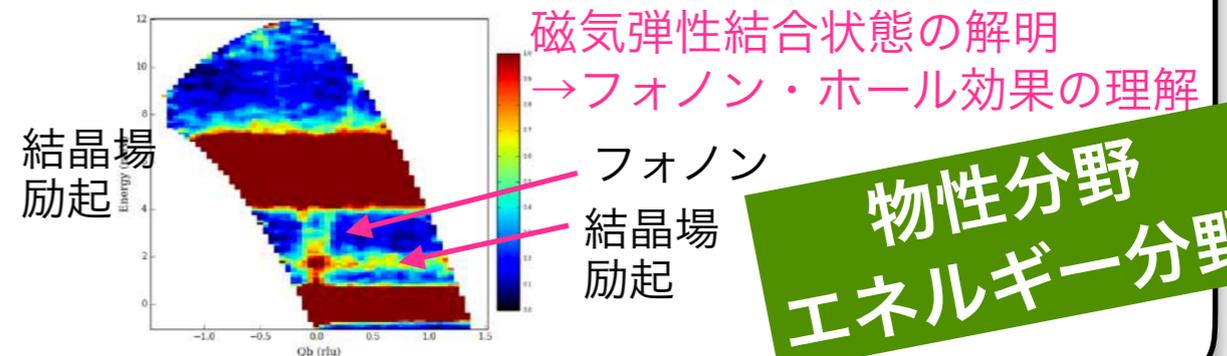
② ガーネットのspin格子ダイナミクス

スピントロニクス基盤物質 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$



magnon polarizationの解明

非磁性絶縁体 $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$



磁気弾性結合状態の解明
→フォノン・ホール効果の理解

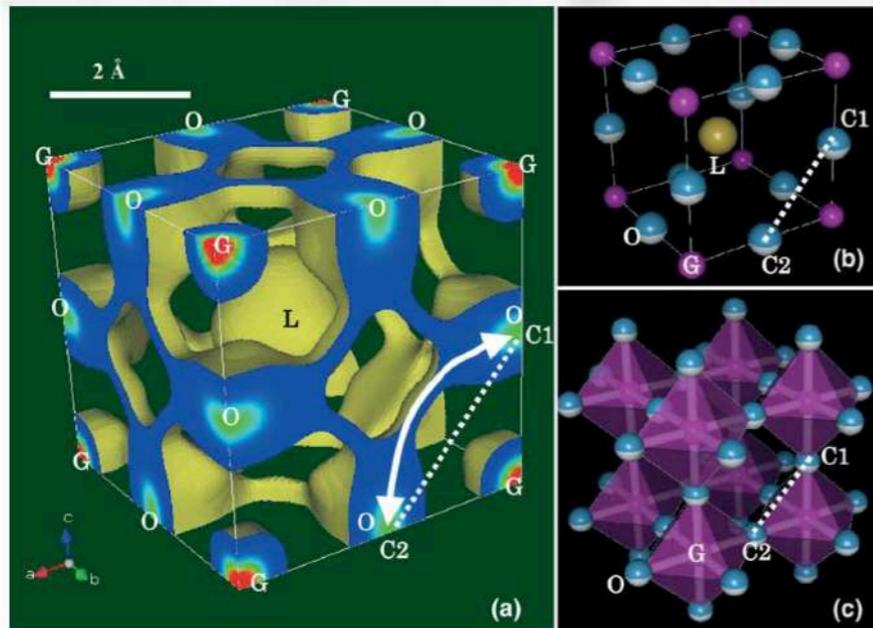
物性分野
エネルギー分野



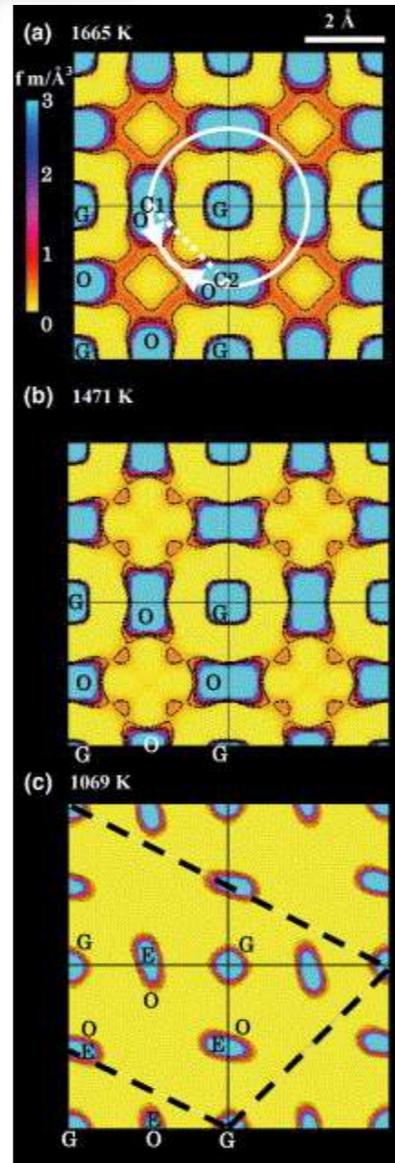
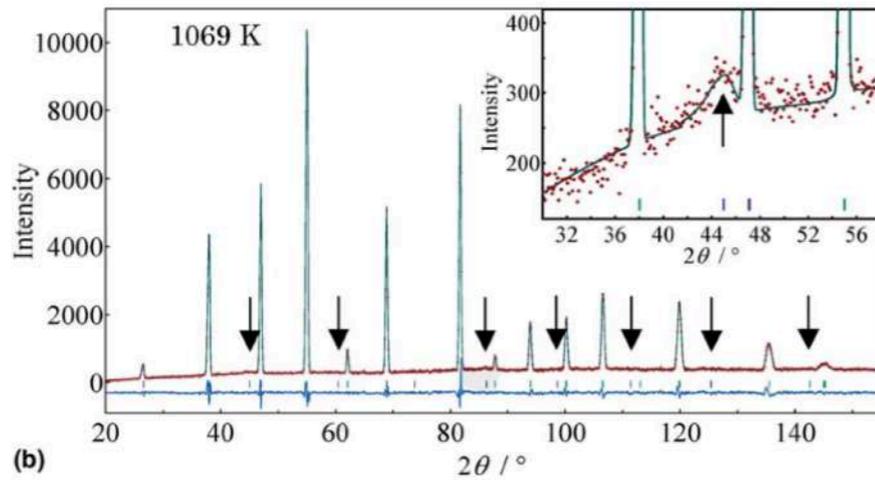
伝導経路・スピン密度分布の可視化

イオン伝導経路の可視化

高速イオン電導化合物



M. Yashima, Chem. Phys. Lett. 2003
J. Chem. Soc. Jpn. 2009



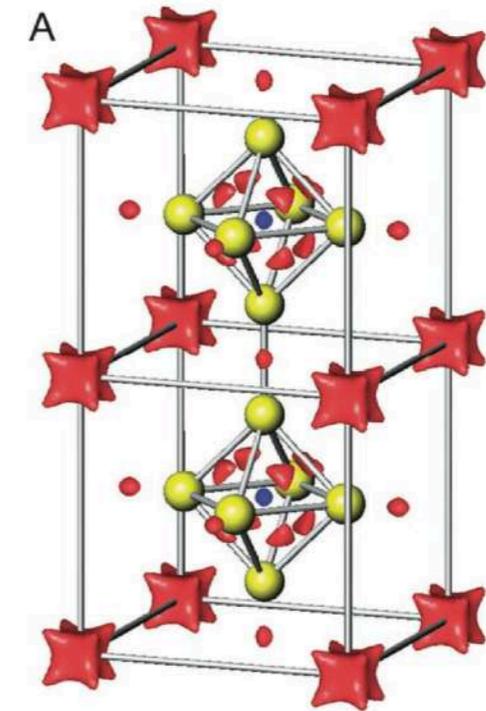
@HERMES

構造解析+最大エントロピー法による推定が行われている

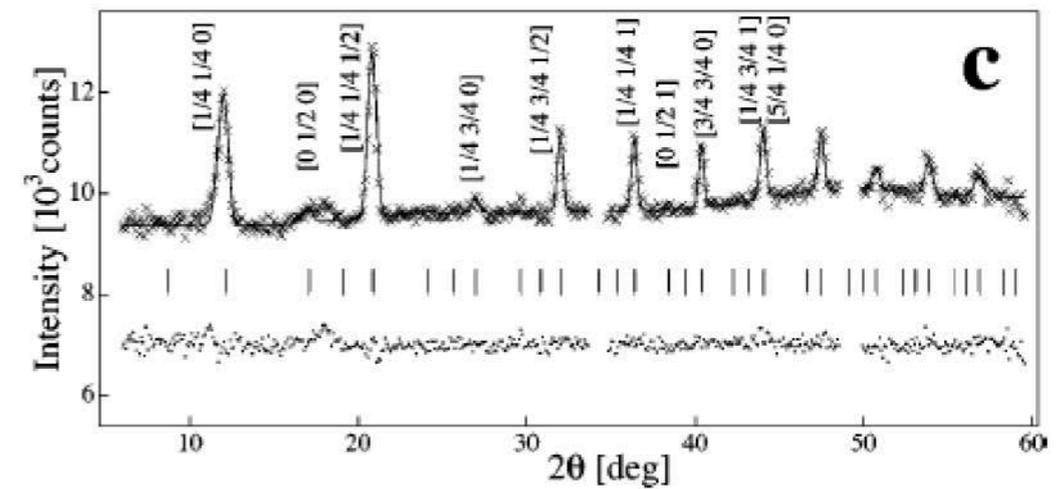
次世代型全固体電池の開発が期待される

スピン密度分布の可視化

CeB₆



M. Saitoh, J. Phys. Soc. Jpn. 2002



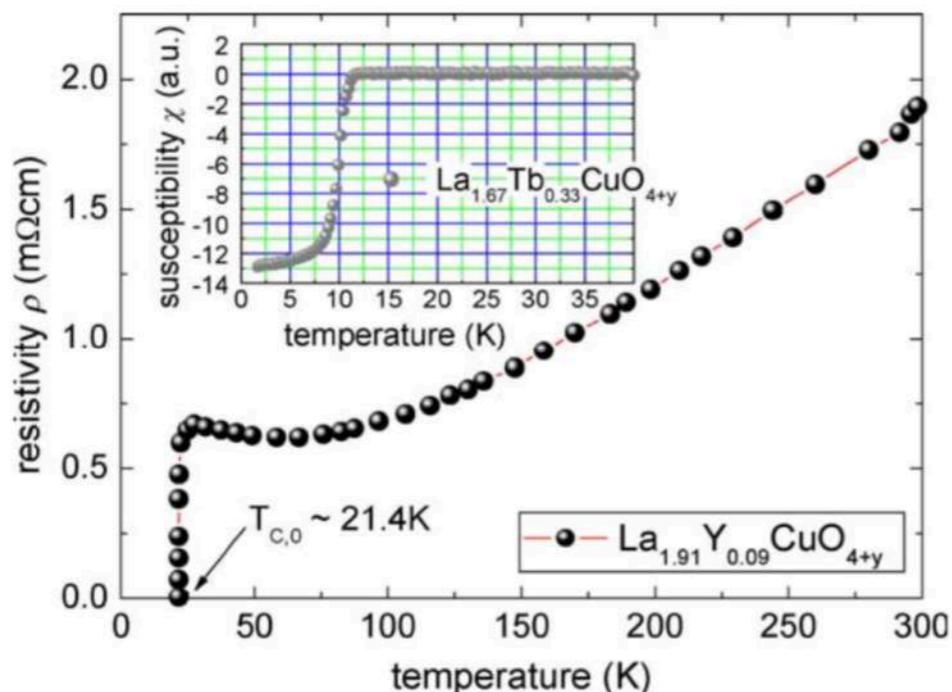
磁性材料の機能発現の機構解明につながる

軽元素の位置・占有率の決定



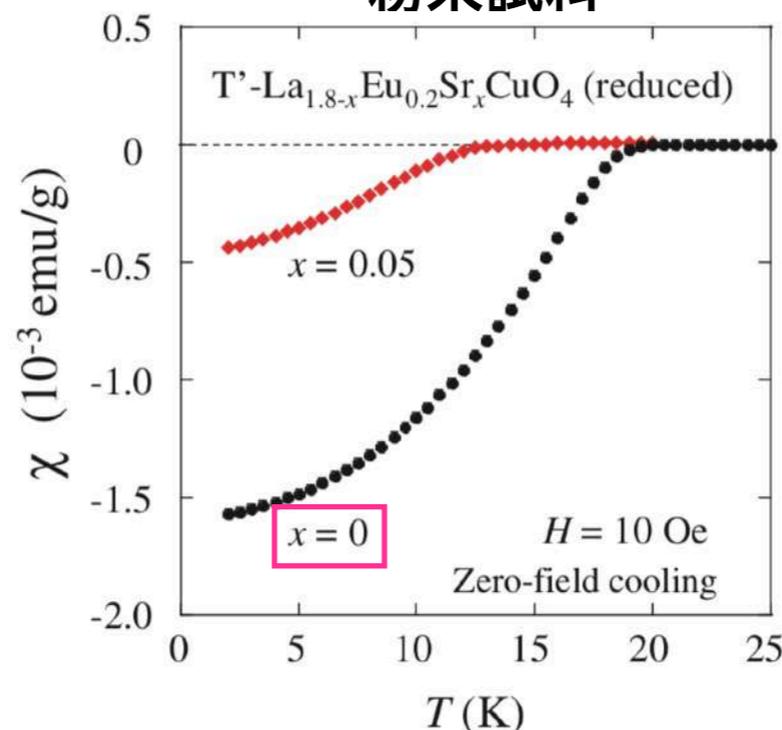
T'構造 RE_2CuO_4 における超伝導の発現

薄膜試料



T. Tsukada, SSC **133**, 427 (2005).

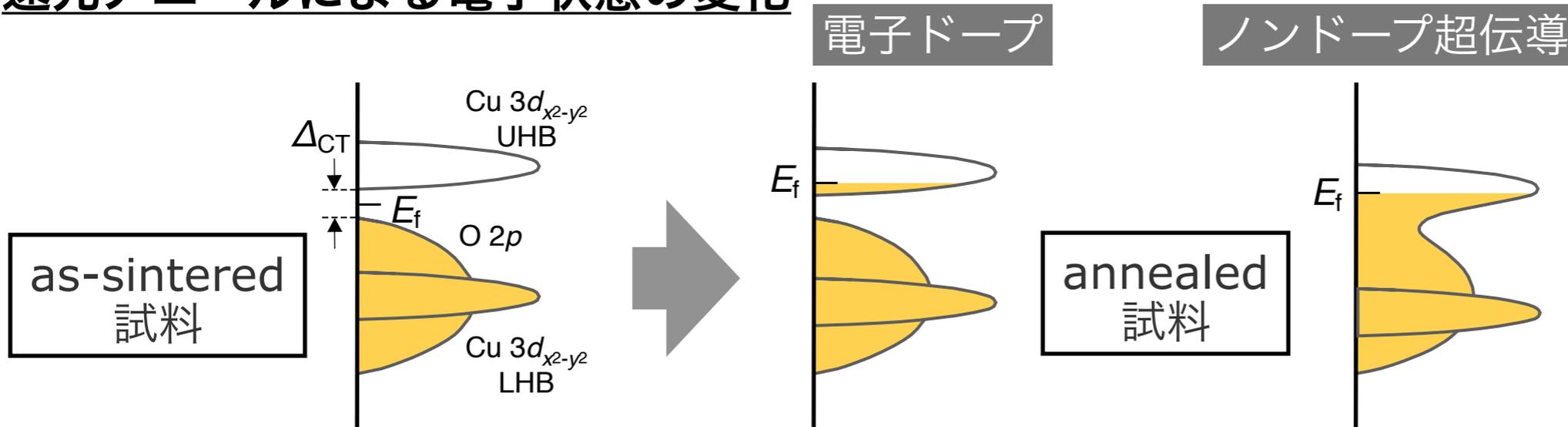
粉末試料



T. Takamatsu, APE **5**, 073101 (2012).

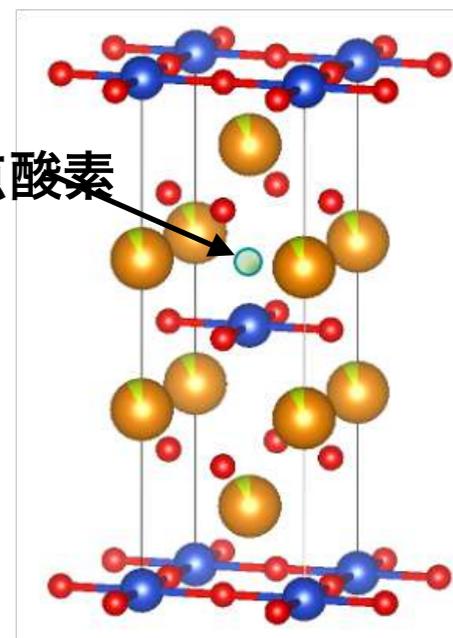
- T'構造 RE_2CuO_4 の
- Ce置換を施さない薄膜試料、低温合成した粉末試料において、
 - 還元アニール処理で超伝導が発現する

還元アニールによる電子状態の変化



T. Adachi, JPSJ **82**, 063713 (2013).

頂点酸素の除去が変化の要因とされる





酸素元素の位置・占有率と超伝導の関係

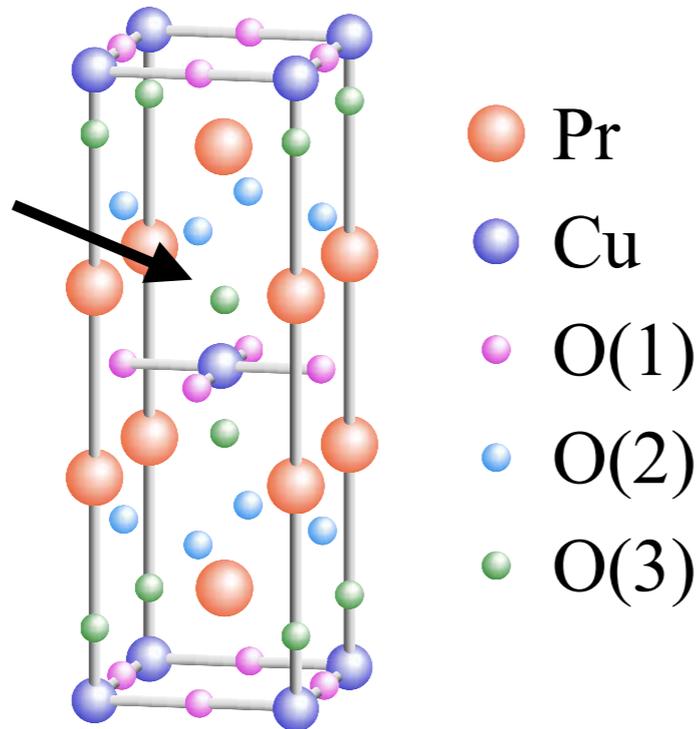
銅酸化物高温超伝導体

T'構造：従来の物質と異なり、元素置換しなくても超伝導化するため注目されている

この酸素の有無が超伝導に重要

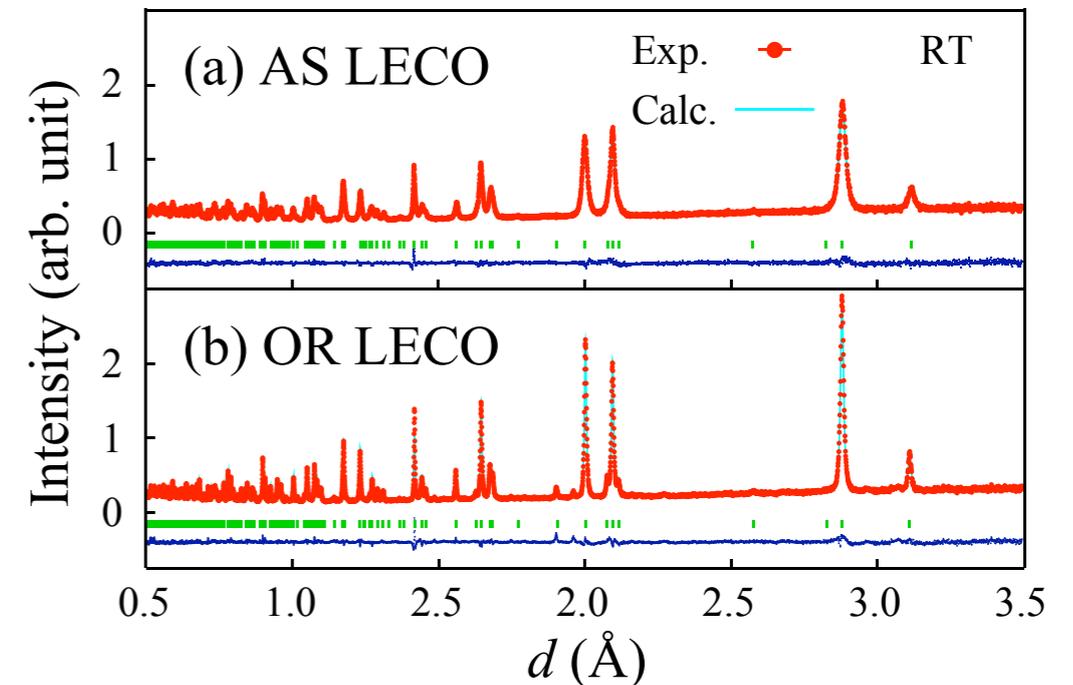


Dr. T. Taniguchi
(谷口 貴紀)

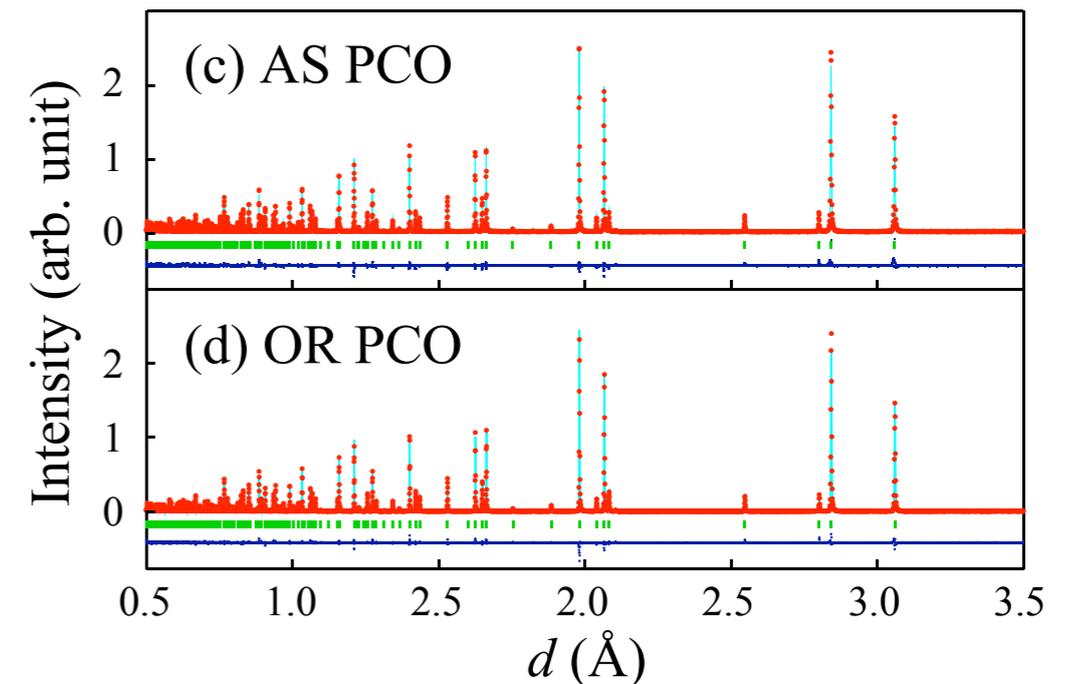


- 還元アニールによる超伝導化する
 - 頂点酸素 (O(3)) の除去が重要
 - 希土類依存性が明らかになっている
- **新しい超伝導機構の解明につながる**

La_{1.8}Eu_{0.2}CuO_{4+α-δ} (超伝導体)



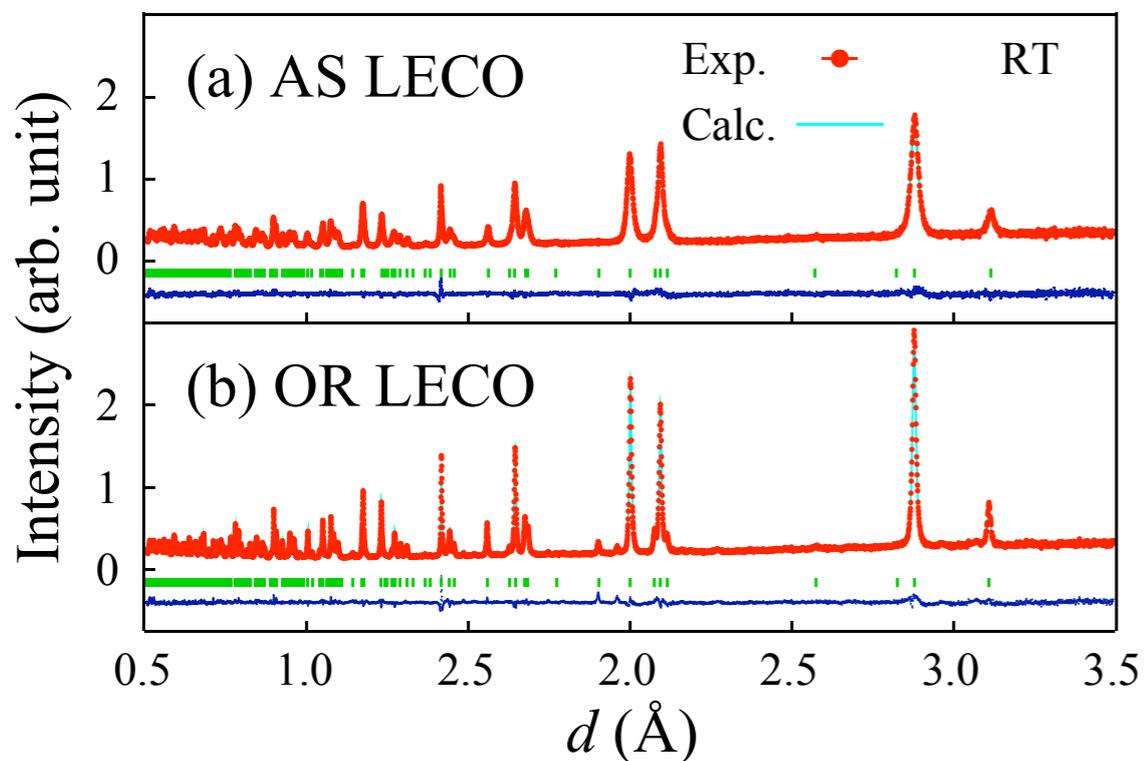
Pr₂CuO_{4+α-δ} (非超伝導体)





中性子粉末回折パターン/Rietveld解析

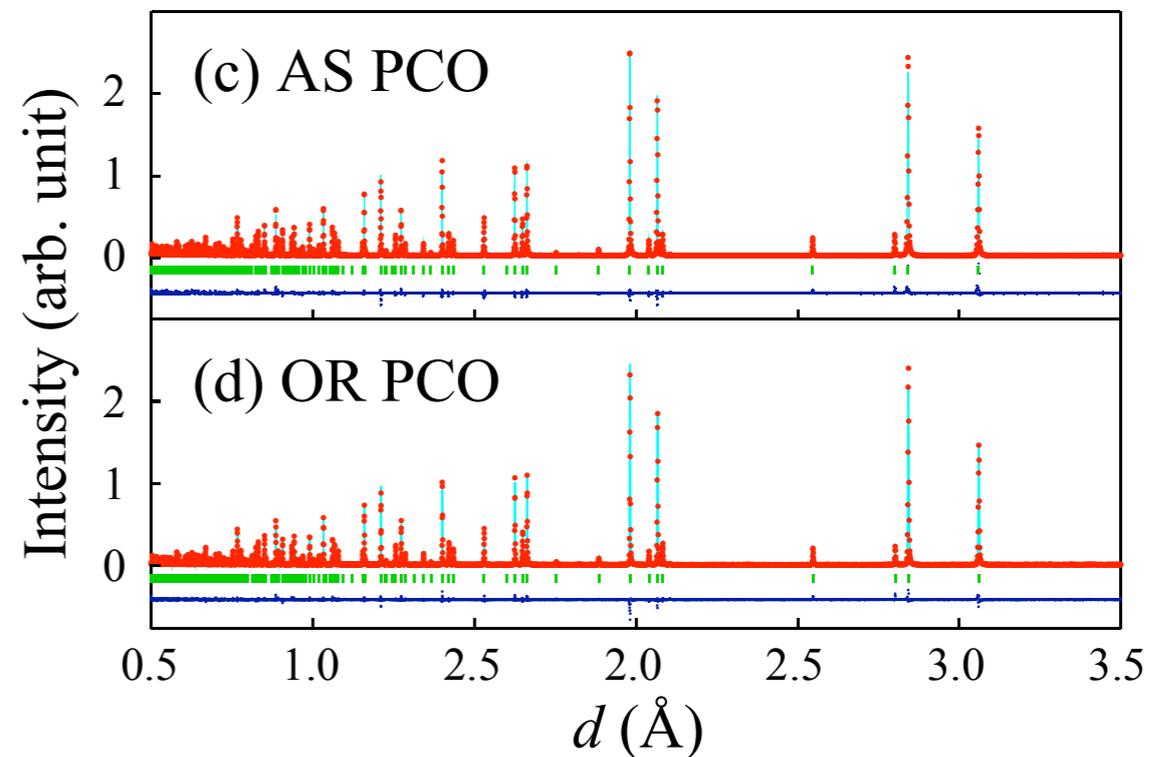
$\text{La}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{CuO}_{4+\alpha-\delta}$ (超伝導体)



構造パラメータ

LECO		as-sinterd		annealed	
$a(\text{Å})$		4.0000(1)		4.0038(1)	
$c(\text{Å})$		12.4806(1)		12.4577(4)	
Atom	Wyck.	z	Occ.	z	Occ.
La/Eu	4e	0.352(2)	1.8/0.2	0.353(2)	1.8/0.2
Cu	2a		1		1
O(1)	4c		2		2
O(2)	4d		1.96(4)		1.94(8)
O(3)	4e	0.076(3)	0.06(5)	0.078(3)	0.03(1)
$R_{\text{wp}}(\%)$		5.1		6.2	
$R_{\text{p}}(\%)$		4.2		4.7	

$\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\alpha-\delta}$ (非超伝導体)



構造パラメータ

PCO		as-sinterd		annealed	
$a(\text{Å})$		3.9603(5)		3.962(2)	
$c(\text{Å})$		12.2374(3)		12.2412(2)	
Atom	Wyck.	z	Occ.	z	Occ.
Pr	4e	0.3515(1)	2	0.3518(1)	2
Cu	2a		1		1
O(1)	4c		2		2
O(2)	4d		1.99(4)		1.98(4)
O(3)	4e	0.062(3)	0.03(1)	-	0
$R_{\text{wp}}(\%)$		7.7		7.3	
$R_{\text{p}}(\%)$		6.1		5.6	

スピンの動きの解明

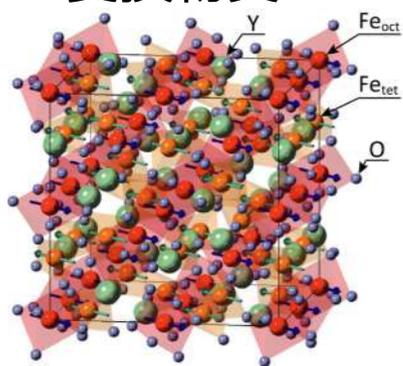


スピンドYNAMICS研究

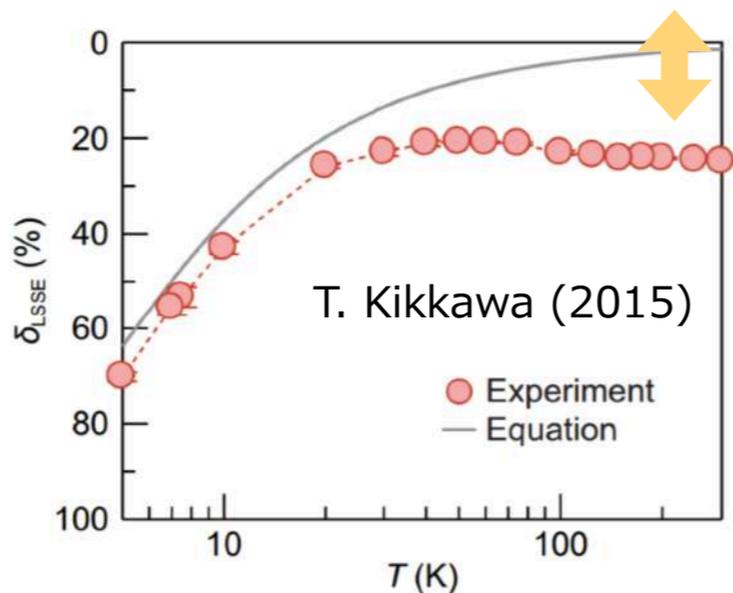
スピン流の伝導機構の解明 (スピン流の高効率輸送)

スピンゼーベック信号の抑制

スピン流・熱電
変換物質



Y₃Fe₅O₁₂ (YIG)



高温領域でのスピン流抑制の理解が必要

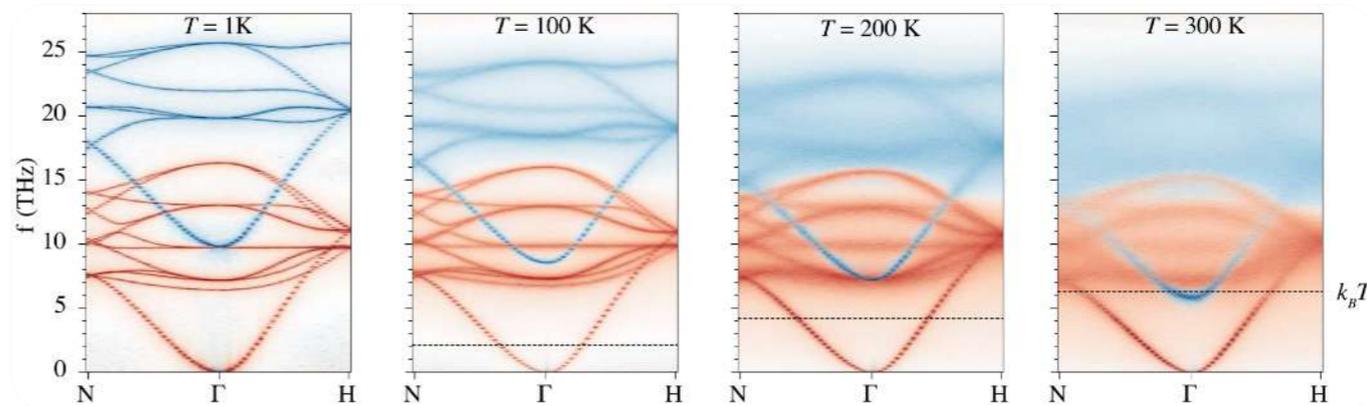


理論的示唆：
高周波マグノンの極性
(歳差運動方向)が要因



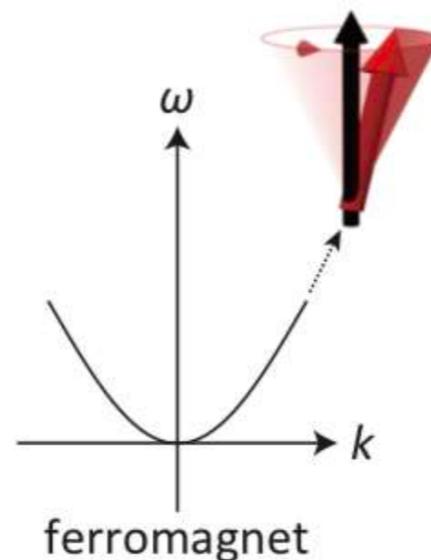
非平衡定常状態でのスピンの運動を分離測定する

マグノンの温度依存性

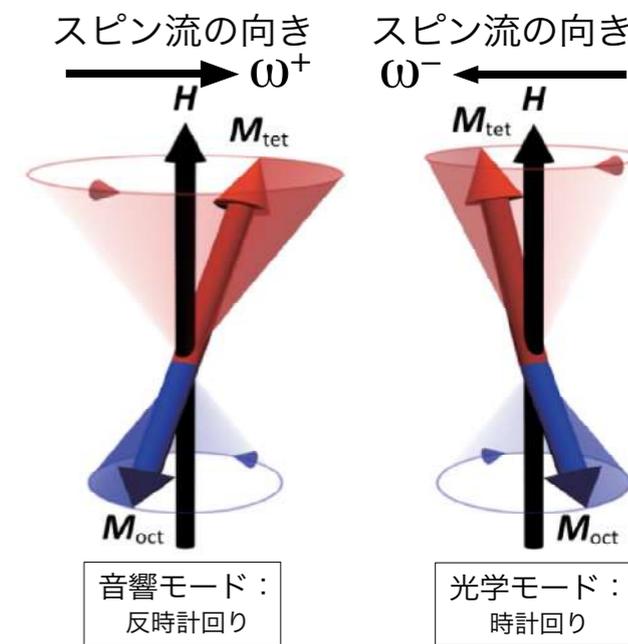


J. Barker & G.E.W. Bauer, PRL. **117**, 217201 (2016).

強磁性における歳差運動



フェリ磁性における歳差運動



Y. Nambu et al., PRL. **125**, 027201 (2020)

最先端の偏極中性子デバイスと研究テーマ で先導する中性子スピン偏極物性科学

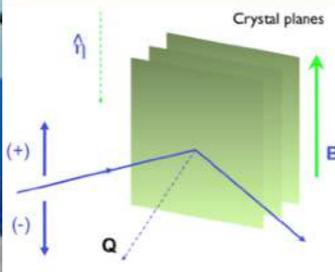
偏極デバイス：低エネルギーから高エネルギーの中性子へ適応が進む

1951 First polarizing crystals (magnetite Fe_3O_4 , Co_92Fe_8)
C.G. Shull (*Phys Rev* **83**, 333; **84**, 912)

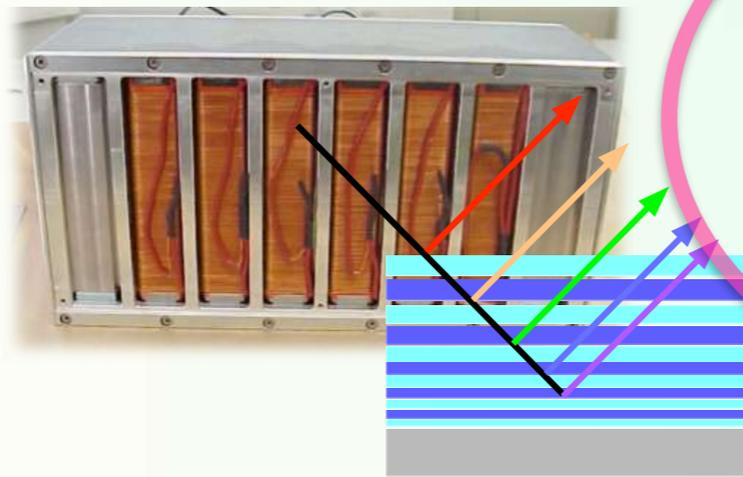
ホイスラー結晶



我々のグループ
が作成

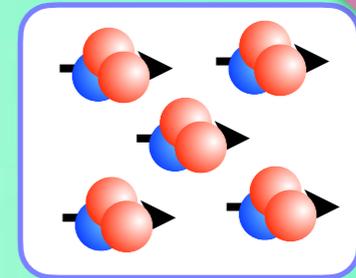
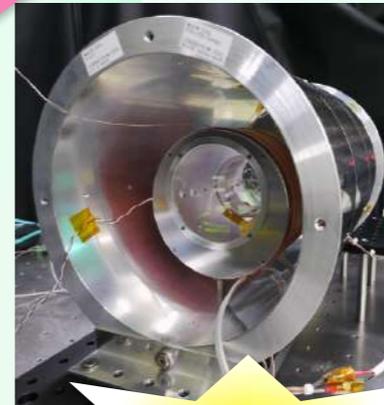


磁気スーパーミラー



Supermirror systems (eg Co/Ti, Fe/Si)

^3He スピンフィルター



偏極 ^3He ガス

高エネルギー

先端技術
と
先端テーマ

動的

低エネルギー 従来法

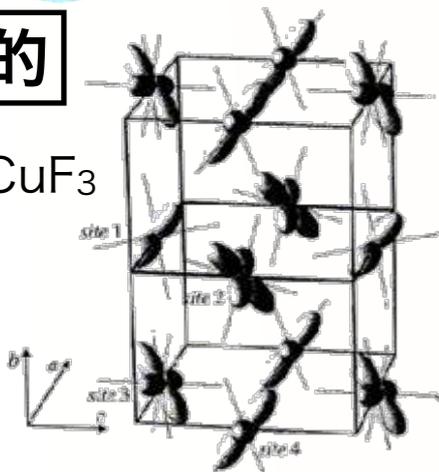
軌道秩序の観測

スピン密度分布の観測

磁気モノポールの発見

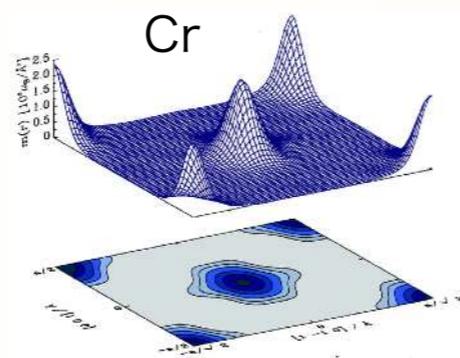
静的

K_2CuF_3



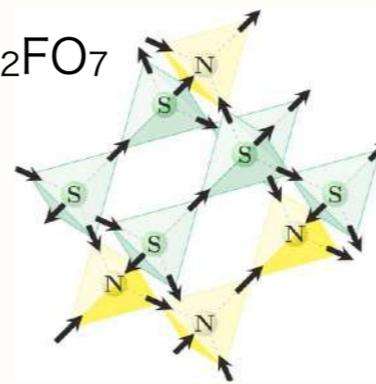
Y. Itoh and J. Akimitsu (1976)

Cr



J. Stremper (1999)

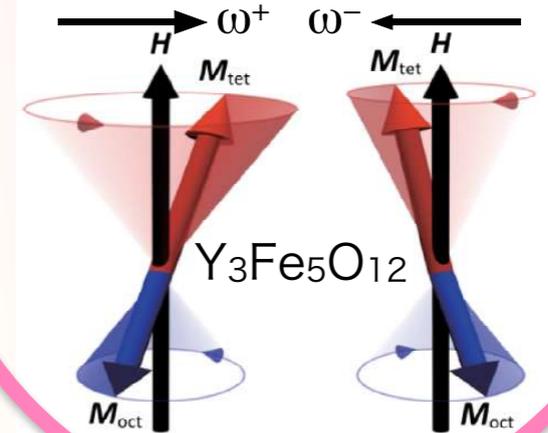
$\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{FO}_7$



T. Fennell (2007)

マグノン極性の観測

スピン流の向き ω^+ ω^-



Y. Nambu (2021)

材料物性研究：構造の決定から運動の解明に活用が広がる

1959 First polarized beam measurements (of magnetic form factors of Ni and Fe), R. Nathans et al (*Phys Rev Lett*, **2**, 254)

中性子スピン偏極物性科学



東北大学中性子散乱装置群を活用した 物性・材料研究の例

POLANO
mlfinfo.jp/ja/bl23

核 (σ_{nuc})、
磁気 (σ_{mag})、
干渉性散乱項 (σ_{si} , σ_{ii}) の
分離による定量解析

↑ Schärpf 測定

↓ 水平散乱面内 (P_x , P_y) 偏極測定

カイラル項: M_{ch}

カイラリティ マグノン極性

核・磁気干渉項:
 R_α ($\alpha \in [y, z]$)

TOPAN
msp.fas.ibaraki.ac.jp/~iwakazuaki/TOPAN

偏極中性子 ← → 非偏極中性子

偏極中性子非弾性散乱 (チョッパー)
素励起 (フォノン、マグノン等) の観測
高エネルギー領域に渡る偏極実験
高効率垂直中性子偏極 (P_z) 測定
Schärpf測定による定量解析

特殊測定環境
testbench:
デバイス・測定手法開発等の試験
秩序変数の温度変化 (臨界指数等)

東北大学での研究例

銅酸化物超伝導:
スピン揺らぎ

鉄系超伝導:
スピン・軌道揺らぎ

$La_{1.875}Ba_{0.125}CuO_4$

$\hbar\omega$ (meV)

K (r.l.u.)

紫文字: TOHOKU
青文字: Research

幾何学的フラストレーション系:
磁気相関、ダイナミクス

高エントロピー合金:
原子配列、弾性特性

スピントロニクス:
スピン流の微視的理解、磁気励起

重い電子系:
結晶場励起、磁気相関

複合アニオン:
結晶・磁気構造解析

水素化合物:
水素位置同定、ダイナミクス

偏極中性子非弾性散乱 (三軸分光器)
素励起 (フォノン、マグノン等) の観測
垂直中性子偏極 (P_z):
磁気モーメント方向の決定
水平散乱面内偏極 (P_x , P_y):
カイラル項・干渉項測定

結晶・磁気構造の同定
軽元素位置・イオン伝導経路の決定
微量試料の構造解析
液体・アモルファス試料の広範囲 $S(Q)$ 測定

AKANE
sites.google.com/tohoku.ac.jp/t1-2akane

CROD
下流に軸立装置を併設

動的情報 ↑

静的情報 ↓

HERMES-E
単結晶回折計を新設

HERMES
sites.google.com/tohoku.ac.jp/t1-3hermes

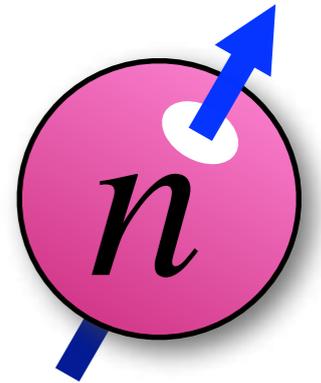
多種多彩な物質・材料が研究対象となる

まとめ

単色・白色中性子を活用した物性材料研究

中性子と中性子ビームの特徴と利点

- ・ スピンを有する → 物質の磁気情報が得られる
- ・ 高い軽元素識別能力、同位体識別能力



軽元素機能性材料や磁性材料の開発、物性解明に重要な手法

東北大学は4台の中性子散乱装置を有している

- ・ JRR-3：回折装置、分光器
- ・ J-PARC MLF：高エネルギー偏極分光器（新手法の導入）

静的構造と動的状態を見る中性子プラットフォームを構築

(P) POLANOハ
偏極中性子チョッパー分光器

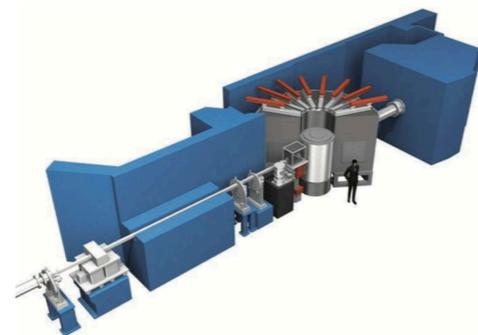
(A) AKANE
三軸中性子分光器

(T) TOPAN
偏極中性子三軸分光器

(H) HERMES
高能率中性子粉末回折装置

POLANO

偏極分光器



HERMES

粉末回折装置



TOPAN

三軸分光器



AKANE

三軸分光器

