

令和元年5月29日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05023

研究課題名(和文)磁気対相関関数を用いた局所磁気構造解析法の開発

研究課題名(英文)Local magnetic structural analysis using magnetic pair distribution function

研究代表者

樹神 克明(Kodama, Katsuaki)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究主幹

研究者番号：10313115

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：磁気対相関関数(磁気PDF)をシミュレートする方程式について、ゼロ散乱成分を考慮することによって新たな項が追加された方程式を導出した。さらに中性子回折データから磁気PDFを定量的に導出する方法を示した。実験から導出した標準試料の磁気PDFは方程式から計算される磁気PDFと一致しており、磁気PDFの方程式と導出方法が妥当であることが示された。またスピングラス物質の磁気PDFにおいて、先行研究で指摘された2種類の磁気構造の競合を観測した。本研究により磁気PDFを用いた定量的な局所磁気構造解析が可能になり、また短距離磁気相関に対してこの手法が有効であることが示されたといえる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題により磁気対相関関数と用いた磁気構造解析(磁気PDF解析)がほぼ可能になったことから、短距離周期しかもたない磁気配列の決定がより容易になったと考えられる。この手法を利用し、さらに発展させていくことにより、スピン液体やスピングラスといった物理的に興味深い現象についての理解や、磁性微粒子や磁性薄膜など磁性材料の機能向上につながる情報が得られることが期待される。

研究成果の概要(英文)：We derive an equation of magnetic pair distribution function (mPDF) including the additional term related to spontaneous magnetization considering the so-called zero scattering component. Quantitative estimation of mPDF from neutron diffraction data is also shown. The experimental mPDF of the standard samples are quantitatively consistent with the mPDFs calculated by the presented equation, showing the validities of the present mPDF equation and estimation of the experimental mPDF. The mPDF of spin-glass material shows the competition of two different magnetic structures suggested by preceding studies. Our results enable the quantitative local magnetic analysis using mPDF and show the availability of the mPDF analysis to the short-range magnetic correlation.

研究分野：固体物理

キーワード：磁気対相関関数 中性子散乱 局所磁気構造解析

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

原子対相関関数 (PDF) とは大雑把に言えば、ある原子からどの距離にどれだけの原子が存在するかを示す実空間の物理量であり、原子間距離に対応する位置に、そこに存在する原子数に対応するピークを示す。PDF は単純に言えばパルス中性子や放射光 X 線を用いた粉末回折データをフーリエ変換して導出することができる。回折パターンに現れるブラッグピークを用いた通常の構造解析手法では長距離秩序を持った原子配列しか決定できないのに対し、PDF を用いた実空間での局所構造解析 (PDF 解析) ではガラスや液体のようなブラッグピークを示さない短距離秩序しか持たない原子配列まで調べることができる。

中性子磁気散乱を利用すれば上記 PDF と同様に磁気対相関関数 (磁気 PDF) を得ることができる。こちらは幾何学的フラストレーション磁性体やスピングラス物質、ナノサイズの大きさしか持たない磁性微粒子や磁性薄膜など、短距離秩序しかもたない磁気配列を調べる上で有効である。磁気 PDF についてはこれまでコロンビア大学グループによる先行研究 [1] がおこなわれてきていたが、中性子回折データから磁気 PDF を定量的に導出する方法はまだ確立されておらず、また一般的な磁気配列から磁気 PDF をシミュレートする方程式も完全には定式化できていない状態であった。

2. 研究の目的

本研究課題では (1) 磁気 PDF をシミュレートする方程式を確立すること、(2) 中性子回折データから磁気 PDF を導出する方法を開発することを目的とした。単純な磁気構造をもつ物質を標準試料としてとりあげ、(2) で開発した方法を用いて実験から得られる磁気 PDF と、(1) で確立した方程式からシミュレートされる磁気 PDF を比較することによって、それぞれの妥当性を検証する。さらに短距離磁気秩序しかもたない磁性体に磁気 PDF 解析を適用することにより、磁気 PDF の有効性を確認することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) の磁気 PDF をシミュレートする方程式は粉末試料に対する中性子磁気散乱断面積の式 [2] をフーリエ変換することによって導出する。その際にコロンビア大学グループが考慮していなかったゼロ散乱成分の除去を行って、シミュレーション方程式を導出する。(2) の磁気 PDF の中性子回折データからの導出方法の開発については、強磁性体 MnSb および反強磁性体 MnF₂ の粉末中性子回折実験を行い、得られた中性子回折データから磁気散乱強度の抽出、強度データの規格化、フーリエ変換のプロセスを経て磁気 PDF を導出する。シミュレーションおよび実験から得られた磁気 PDF が一致するか調べることにより、磁気 PDF のシミュレーション方程式および導出方法の妥当性を検証する。また短距離磁気秩序しかもたない磁性体の例として、スピングラス物質 Mn_{0.5}Fe_{0.5}TiO₃ をとりあげる。先行研究 [3] からはこの系では 2 種類の異なる磁気構造が競合することによって長距離磁気秩序が妨げられ、スピングラスが実現していることが指摘されている。この系の中性子回折実験を行い、中性子回折データから得られた磁気 PDF に 2 種類の磁気構造の競合が見られるかどうかを調べる。これらの実験は J-PARC に設置されている高強度汎用全散乱装置 NOVA を用いて行う。

4. 研究成果

先行研究から、一般的な磁気配列から磁気 PDF をシミュレートする方程式は、以下の粉末試料に対する中性子磁気散乱断面積の式

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{2}{3} N \left(\frac{\gamma^2}{m_e c^2} \right) S(S+1) f(Q)^2 + \left(\frac{\gamma^2}{m_e c^2} \right) f(Q)^2 \sum_{i,j} \left\{ A_{i,j} \frac{\sin Qr_{i,j}}{Qr_{i,j}} + B_{i,j} \left[\frac{\sin Qr_{i,j}}{(Qr_{i,j})^3} - \frac{\cos Qr_{i,j}}{(Qr_{i,j})^2} \right] \right\}$$

を規格化し、フーリエ変換することにより導出されている。フーリエ変換は数学的にはゼロから無限大の積分を行うことになるが、実験的には積分は有限の波数領域で行われる。そのためシミュレーション方程式を導出する際には、 $Q=0$ 近傍に現れるゼロ散乱成分を磁気散乱断面積から除去したうえでフーリエ変換を行う必要があるが、先行研究ではゼロ散乱成分は除去されていなかった。そこで我々はゼロ散乱成分項を除去してフーリエ変換を行い、以下に示すシミュレーション方程式を提案した。

$$G_{mag} = \frac{1}{N} \frac{3}{2M^2} \sum_{i,j} \left\{ \frac{A_{i,j}}{r} \delta(r-r_{i,j}) + B_{i,j} \frac{r}{r_{i,j}^3} [1-H(r-r_{i,j})] \right\} - \frac{3}{2M^2} 4\pi\rho_0 \langle A \rangle r$$

上式のカッコ内の 2 つの項は先行研究の結果と一致するものであり、 i および j 番目の磁気モーメント間の相関に対応する。最後の第 3 項がゼロ散乱の除去によって生じた新しい項である。また実験から得られる磁気 PDF との比較を可能にするために、ここではスピンではなく磁気モーメントの大きさで規格化を行っている。第 3 項の $\langle A \rangle$ は試料中の磁気モーメントの平均値でありマクロな磁化に比例する。これまでの先行研究 [4] では反強磁性体を取り上げていたために第 3 項はゼロになり、この項を含まない方程式でも実験結果との比較は可能であった。しかし強磁性体の場合には $\langle A \rangle$ は有限の値をとるために第 3 項を無視することはできず、結果として磁気 PDF は負の傾きをもつ距離 r に対して直線的な成分が存在することになる。これによりすべて

の磁気配列に対応した磁気 PDF シミュレーション方程式を導出することができた。

中性子回折データから磁気 PDF を定量的に導出する方法を確立するために、強磁性体 MnSb および反強磁性体 MnF₂ の粉末中性子回折実験を行った。得られた中性子回折データに対し、試料中の原子数および核散乱長による強度の規格化、リートベルト解析を用いて核散乱強度を除去することにより磁気散乱強度を抽出、磁気モーメントの数と大きさで再度規格化したものをフーリエ変換、というプロセスを行うことにより、磁気 PDF を定量的に導出できる。図 1 に 5 K および 50 K で得られた反強磁性状態における MnF₂ の磁気 PDF をドットで示す。また上で得られた磁気 PDF シミュレーション方程式を用いて計算した磁気 PDF を実線で示す。実験値と計算値がよく一致していることがわかる。図 3 に同様のプロセスで得られた強磁性状態における MnSb の磁気 PDF の実験値および計算値をドットおよび実線で示す。こちらはバックグラウンド強度がやや大きいために磁気 PDF の短距離領域 ($r < 3.5$) に振動成分が存在するため、第 1 ピーク ($r \sim 2.9$) 付近で不一致がみられるものの、それより r が大きい領域ではやはり実験値と計算値はよい一致を示している。これらの結果から、上で提案した磁気 PDF シミュレーション方程式および中性子回折データからの磁気 PDF の定量的な導出方法が妥当なものであることが確認できた。本研究により磁気 PDF のシミュレーション方程式が完全に定式化され、さらに磁気 PDF を定量的に導出することが可能になったため、磁気 PDF を用いた局所磁気構造解析はほぼ可能になったと言える。

次に短距離磁気相関しかもたない磁性体へ磁気 PDF 解析の適用例として、スピングラス系 Mn_{1-x}Fe_xTiO₃ ($x=0.5$) をとりあげた。この系は $x=0$ (MnTiO₃) および $x=1.0$ (FeTiO₃) では反強磁性長距離秩序を示す。ただし両者の磁気構造は異なっており、 $x=0$ では最近接磁気相関が反強磁性的であるのに対し、 $x=1.0$ では最近接磁気相関が強磁性的である。そして $x=0.5$ 付近では 2 つの磁気構造が競合することによって長距離磁気秩序をもつことができなくなりスピングラス状態が実現していると考えられている[3]。そこでこの系の磁気 PDF を実験的に導出し、2 つの磁気構造の競合状態が磁気 PDF に観測されるかどうか調べた。図 3 にスピングラス状態における 5 K で得られた Mn_{0.5}Fe_{0.5}TiO₃ の磁気 PDF を示す。得られた磁気 PDF をみると、対相関ピークの高さが距離とともに減衰しており、スピングラス状態においては短距離磁気相関しか存在しないことと対応している。また最近接 ($r \sim 3.0$) が負、次近接 ($r \sim 5.0$) が正のピークを示しており、このふるまいは一見すると MnTiO₃ の磁気相関に近いように見える。しかし MnTiO₃ の磁気構造から計算される磁気 PDF (図中の緑線) と比較すると、最近接の負のピークの高さは実験値の方が小さい。これは最近接の磁気相関には FeTiO₃ で期待される強磁性的な成分が含まれることを示唆する。図中の赤および青線は MnTiO₃ および FeTiO₃ の磁気構造から計算される磁気 PDF を 0.85:0.15、0.7:0.3 の比で足し合わせたものである。赤線は最近接の負のピークおよび次近接の正のピークをよく再現できている。これは先行研究で指摘されているとおり、この系では 2 種類の磁気構造が競合していることと対応している。このように特徴的な短距離磁気相関が磁気 PDF に反映され

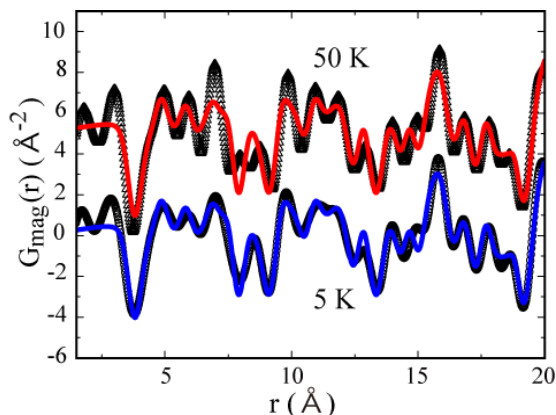


図 1 5 K および 50 K で得られた MnF₂ の磁気 PDF () と計算から得られた磁気 PDF (実線)

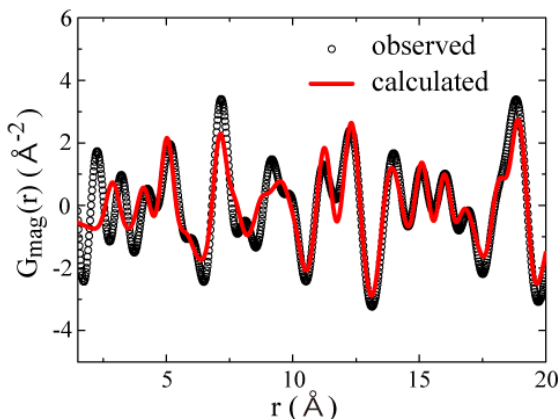


図 2 300 K で得られた MnSb の磁気 PDF () と計算から得られた磁気 PDF (実線)

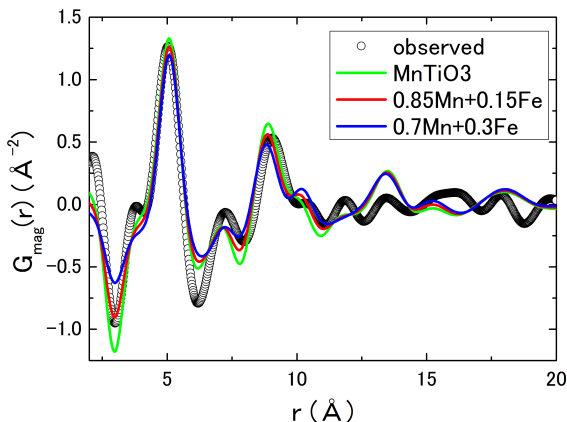


図 3 5 K で得られた Mn_{0.5}Fe_{0.5}TiO₃ の磁気 PDF ()。実線は MnTiO₃ と FeTiO₃ の磁気構造から予想される磁気 PDF をそれぞれ 1:0 (緑), 0.85:0.15 (赤), 0.7:0.3 (青) の比で足し合わせて得られた磁気 PDF

ることがわかり、磁気 PDF 解析の有効性を示す結果が得られたと考えている。

本研究課題の期間では磁気 PDF 解析の方法を確立するために、既知かつ単純な磁気構造をもつ標準試料的な物質 (MnF_2 , MnSb) また先行研究で短距離磁気配列がある程度わかっている物質 ($\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{TiO}_3$) の磁気 PDF 解析を行った。今後は未知の短距離磁気秩序をもつ磁性体に対して磁気 PDF 解析を行い、その適用例を蓄積していくことでこの手法を発展させ、その有効性を示していく必要がある。

<引用文献>

- [1] B. A. Frandsen, X. Yang, and S. J. L. Billinge, *Acta Crystallogr. A* 70, 3 (2014).
- [2] I. A. Blech and B. L. Averbach, *Physics* 1, 31 (1964).
- [3] H. Yoshizawa, S. Mitsuda, H. Aruga, and A. Ito, *J. Phys. Soc. Jpn.* 58, 1416 (1989)
- [4] 例えば B. A. Frandsen, and S. J. L. Billinge, *Acta Crystallogr. A* 71, 325 (2015).

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 6 件)

- (1) Local Disorder in Proton Conductor $\text{BaSn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ Analyzed by Neutron Diffraction / Atomic Pair Distribution Function, N. Igawa, K. Kodama, T. Taguchi, Y. Yoshida, T. Matsukawa, A. Hoshikawa, and T. Ishigaki, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.* 43 (2018) 329. DOI: 10.14723/tmrsj.43.329 (査読有)
- (2) High-energy spin fluctuation in low-Tc iron-based superconductor $\text{LaFePO}_{0.9}$, M. Ishikado, S. Shamoto, K. Kodama, R. Kajimoto, M. Nakamura, T. Hong, and H. Mutka, *Sci. Rep.* 8 16343 (2018). DOI: 10.1038/s41598-018-33878-x (査読有)
- (3) Nanoscale ice-type structural fluctuation in spinel titanates, S. Torigoe, T. Hattori, K. Kodama, T. Honda, H. Sagayama, K. Ikeda, T. Otomo, H. Nitani, H. Abe, H. Murakawa, H. Sakai, and N. Hanasaki, *Phys. Rev. B* 98 134443 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevB.98.134443 (査読有)
- (4) Neutron-scattering study of yttrium iron garnet, S. Shamoto, T. U. Ito, H. Onishi, H. Yamauchi, Y. Inamura, M. Matsuura, M. Akatsu, K. Kodama, A. Nakao, T. Moyoshi, K. Munakata, T. Ohhara, M. Nakamura, S. Ohira-Kawamura, Y. Nemoto, and K. Shibata, *Phys. Rev. B* 97 (2018) 054429-1-9. DOI: 10.1103/PhysRevB.97.054429 (査読有)
- (5) Alternative Equation on Magnetic Pair Distribution Function for Quantitative Analysis, K. Kodama, K. Ikeda, S. Shamoto, T. Otomo, *J. Phys. Soc. Jpn.* 86 (2017) 124708. DOI: 10.7566/JPSJ.86.124708 (査読有)
- (6) Local Structural Analysis of Half-Metallic Ferromagnet CrO_2 , K. Kodama, K. Ikeda, M. Isobe, H. Takeda, M. Itoh, Y. Ueda, S. Shamoto, T. Otomo, *J. Phys. Soc. Jpn.* 85, 094709 (2016). DOI: 10.7566/JPSJ.85.094709 (査読有)

[学会発表](計 10 件)

- (1) J-PARC 高強度全散乱装置 NOVA を用いた磁気 PDF 解析法の開発、樹神克明、本田孝志、池田一貴、社本真一、大友季哉、日本中性子科学会 (茨城県立県民文化センター) 2018
- (2) 磁気 PDF 解析を用いた $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{TiO}_3$ のスピングラス状態における短距離磁気相関の観測、樹神克明、本田孝志、池田一貴、社本真一、大友季哉、量子ビームサイエンスフェスタ、(茨城県立県民文化センター) 2018
- (3) 原子対相関関数を用いた鉄系超伝導体母相の局所構造解析、樹神克明、石角元志、池田一貴、社本真一、大友季哉、日本中性子科学会年会 (福岡大学七隈キャンパス) 2017
- (4) 磁気対相関関数によるスピングラス系 $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{TiO}_3$ の局所磁気構造の観測、樹神克明、本田孝志、池田一貴、社本真一、大友季哉、日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手大学上田キャンパス) 2017
- (5) J-PARC 全散乱装置 NOVA を用いた磁気 PDF 解析法の開発、樹神克明、池田一貴、社本真一、大友季哉、日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手大学上田キャンパス) 2017
- (6) Local Structural Analysis on the Parent Compound of Iron-Based Superconductor PrFeAsO by Atomic Pair Distribution Function, K. Kodama, M. Ishikado, K. Ikeda, S. Shamoto, and T. Otomo, The 15th International Conference on Advanced Materials (京都大学吉田キャンパス), 2017
- (7) 中性子 PDF 解析でみる強相関電子系の局所構造歪み、樹神克明、放射光利用研究セミナー「結晶 PDF で観る短距離-中距離レンジ構造の世界」(JST 東京別館) 2017
- (8) 原子対相関関数を用いた強相関電子系の局所構造解析、樹神克明、日本磁気学会 第 60 回化合物磁性材料専門研究会「中性子散乱を利用した化合物磁性研究の最前線」(東京大学本郷キャンパス) 2017
- (9) NOVA を用いた磁気 PDF 解析法の開発、樹神克明、池田一貴、社本真一、大友季哉、量子ビームサイエンスフェスタ (つくば国際会議場) 2017
- (10) NMR を用いた熱膨張異常を示す材料の磁気構造決定、樹神克明、日本鉄鋼協会 評価・分析・解析部会「材料の構成元素の化学状態と特性の相関の評価・解析」フォーラム研究会「新

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：
ローマ字氏名：
所属研究機関名：
部局名：
職名：
研究者番号(8桁)：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：
ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。