

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19H04400

研究課題名（和文）中性子透過分光法を用いた磁性材料評価法革新のための基盤研究

研究課題名（英文）Innovation for the evaluation of magnetic materials using neutron transmission spectroscopy

研究代表者

間宮 広明（MAMIYA, Hiroaki）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・主席研究員

研究者番号：30354351

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：現在、これまでにない複雑なスピン配列を内包する磁性材料の開発が進んでいる。そこで、本研究ではこの新たな材料の分析・評価手法として中性子透過分光法に着目し、実材料/実デバイスをモデルに用いた実証実験によりその有効性を具体的にデモンストレーションした。極低温で多試料並列同時スペクトル分光が可能であることを示し新材料の評価を極めて迅速化できることを示したほか、通電動作中インダクタ内部のミクロな磁気構造をマッピングし透過分光法を用いれば磁気デバイスのオペランドイメージングが可能であることを明らかにするなど、中性子透過分光法が次世代磁性材料分析・評価の決め手となりえることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近世の羅針盤、近代工業社会を支えた発電機・モーター、現代情報社会の基盤である磁気記録は、天然磁石、人工合成バルク磁石、超微細製造磁石と違いはあっても、いずれも全てのスピンの向きが同じ方向に揃った単純な強磁性体であり、全体の平均磁化を測るだけで評価できた。しかし、最近、高度化する社会に対応するため複雑なスピン配列の特異な性質を利用した革新的な磁性材料の開発が始まっている。そこで、本研究では、そうした新材料の評価法として中性子透過分光法に注目し、実際の材料・デバイスをモデルにした実証実験により、その有効性を実証した。今後、新手法の本格的な適用により磁性材料の革新はより加速していくと考えられる。

研究成果の概要（英文）：Magnetic materials with unprecedentedly complex spin arrangements are currently being developed. In this study, neutron transmission spectroscopy was developed as a novel evaluation method for these new materials and devices incorporating them, and its effectiveness was demonstrated through demonstration experiments using actual materials and devices as models.

研究分野：磁性材料

キーワード：磁性材料 中性子 透過スペクトル スピン

1. 研究開始当初の背景

近世の羅針盤, 近代工業社会を支えた発電機・モーター, 現代情報社会の基盤となった磁気記録は, 天然磁石, 人工合成バルク磁石, 微細に製造された磁石と違いはあっても, いずれも全てのスピンの向きが同じ方向に揃った磁気秩序としては最も単純な強磁性状態にある. このことがわかったのは, 20世紀初めにスピンの協力現象という概念が成立したときである. 以来一世紀, 磁性物理学の対象はこの最も単純な系を離れ, スピンのより複雑な配列構造の不思議な振舞に移っていった. そうした配列は強磁性磁石とは異なりそれまでの強磁性状態ように全体の平均磁化を測るだけでは評価が難しかったが, 原子炉や加速器で発生可能な中性子が対象のスピン配列で磁気散乱されることで生じる微弱な回折波から配列情報を導き出す中性子回折法が確立するとともに, そうしたスピン多体系の物理解明は飛躍的に発展した. 一方, 社会で使われる磁性体は20世紀を通じてマクロ磁化を測るだけで評価が可能な強磁性体だけであったから, 中性子回折法は学理を極めるための手法に特化しさらなる精度・感度・分解能の向上を目指した高度化が進んできた.

ところが, 近年, こうした複雑なスピン配列の特異な振舞の理解が進んできた結果, それらを材料の機能として利用しようという動きが現れてきた. この結果, 複雑なスピン配列の詳細を詳しく知るというより出口側のニーズに合わせて物質の化学組成や熱処理条件を調整するために数多くの試作試料を迅速に測りたいという要求が顕在化してきた. 言い換えれば, 材料最適化への利用では, 従来から求められてきた究極の精度・感度・分解能よりも測定生産性が重要となってきたのである. また, 複雑なスピン配列を持つ磁性体を材料としてデバイスに組み込む場合, 従来のように表面から漏れ磁場を測って済むはずもなく, 設計通りのスピン配列になっているかどうかを検証するため内部スピン配列の非破壊イメージングといった手法が必須となってきた. このように学理の追求によって明らかとなった特徴を材料の機能として実装する段階に至った今日, その学理の追求のため最高性能を更新してきた中性子を用いた磁気構造解析法の利用にも新たな展開が求められている.

2. 研究の目的

磁気モーメントを持つ物質波である中性子を磁性体に入射すれば電子スピンとの相互作用により散乱が生じ, もしスピンの何らかの配列をなしていれば, 特定の波長で散乱波に干渉が起きて中性子は回折現象を起こす. この微弱な回折波を捉え分析する方法が従来から用いられてきた中性子回折法による磁気構造解析の原理である. もちろん, 回折が生じれば, その分透過量が減少する. これは写真のネガ/ポジ, あるいは電顕の明視野/暗視野の関係に相当するが, これまで透過スペクトルから磁気構造解析を行った報告はなかった. これは, 回折波は回折現象のみで生じるが透過量の減少はそれ以外の要因でも減少するため情報の確度で劣るほか, 極めて弱い回折線まで含めて議論しようとする100%からわずかに減少する透過量より零をベースに回折波の有無を直接検出のほうが感度が高くなるため, スピン協力現象の学理を極める研究では確度と感度に勝る回折法が半世紀以上に選択され, 以来ずっと使われてきたためと考えられる.

ところが, 近年, 前述のように磁気構造解析に求められるものは大きく多様化した. そこで我々が注目したのは, 回折法では原理的に入射方向と異なる方向に散乱される中性子を角度分解して捕捉しなければならず, イメージングなどの利用にあたって有限サイズの測定対象内部の異なる位置で回折が起きると, 中性子の軌道が交差し, 回折角の異なる中性子が同じ検出位置に現

れてしまうことである。一方、中性子の波長は飛行速度の逆数となるため、最近よく利用される加速器でパルス状に発生させた中性子ではそれを試料に直進的に透過させ背後の検出器でとらえた場合には到達時間を測るだけで透過スペクトルを得ることができる。このとき、直進する透過波の強度減少を考えると、進路上で起きた回折が重畳して見えることはあっても、異なる波長で起きた回折が重なることはない。これは、大量の試料を並べて大口径のパルス中性子ビームを直線状に入射/透過させ背後の2次元検出器で分光すればそれらの結晶構造やスピン配列情報を同時に測ることが可能で、また同様の配置で実際の磁気デバイスをビーム上に置けば結晶構造やスピン配列情報のマップを一度の取得できることを意味する。すなわち、中性子透過分光法は、複雑なスピン配列を持った材料の最適化に必要な大量の試料の同時評価や、そうした材料を組み込んだデバイス内部のスピン配列の非破壊イメージングといった今後顕在化してくるニーズに適合する手法となる可能性を秘めていると考えられた。そこで、中性子の透過スペクトルから回折法と同様にスピン配列構造を求められるかどうかを典型的な反強磁性体 NiO で試したところ、そうした解析が十分に可能であることがわかった。本研究課題では、これを受けて、実際に開発中の材料の大量同時透過スペクトル測定によって材料最適化に対する透過分光法のアドバンテージを具体的に示し、またこれまで不可能であった実際の磁気デバイスのスピン状態イメージを取得しその有用性をデモンストレーションすることで、磁性材料の新展開を加速するためのツールとしての課題と展望を明らかとすることを目指した。

3. 研究の方法

(1) モデル材料/モデルデバイスの選択・準備

本研究課題は、将来の磁性材料開発における中性子透過分光法の可能性と課題を明らかにすることを目的としている。このため、モデル実験を行う対象は、本計測法への適合性と磁性材料・デバイスとしての一般性を併せ持つことが望ましい。そこで、まず、永久磁石/デバイス、軟磁性材料/デバイス、磁気冷凍材料/デバイス、あるいは医療用磁性材料/デバイスについて、その磁気特性を評価し、適切なモデル材料/モデルデバイスの選定をおこなった。

(2) 磁気デバイスのイメージング

従来の強磁性体を用いた磁気デバイスの評価は表面から測った漏れ磁場を電磁界シミュレーションと比較して行われてきた。しかし、今後、磁性材料が複雑な内部スピン配列を持つ複数の相の複合材料となり、複雑な形状をとるようになれば、漏れ磁場分布から各相の状態が設計通りであるかどうかを確認することは困難となる。一方、本研究課題の透過分光イメージングを磁気デバイスに適用すれば、核散乱の分析から磁気特性の基本となる結晶状態のマップが、また中性子の偏極度に対する磁気散乱の変化から磁化の向きなどが、さらにスペクトルの微細構造まで踏み込めば、各原子の持つスピンの向きや大きさまで含めた微視的磁気状態のイメージングが得られることが期待できる。ただし、こうした実験例は皆無であるため。このため、本研究では、それぞれ、単純な無方向性電磁鋼板巻きコア、磁気回路に組み込んだ炭素鋼のヨーク、マンガン亜鉛フェライトリング型インダクタなどを選定し、それらに対して J-PARC のイメージングビームライン BL22 螺鈿で透過スペクトルマップを取得した。測定では、多層膜中性子スーパーミラーと高速断熱通過型スピン反転器を用いて 5 cm × 5 cm の中性子ビームを適宜上下方向に偏極させ、それを用意した試料/デバイスに入射させた。透過した中性子は ¹⁰B 塗布ガス-電子増幅型検出器アレイで時間/空間分解して検出し、パルス中性子源との距離と到達時間から割り出した速度から波長を推定した。

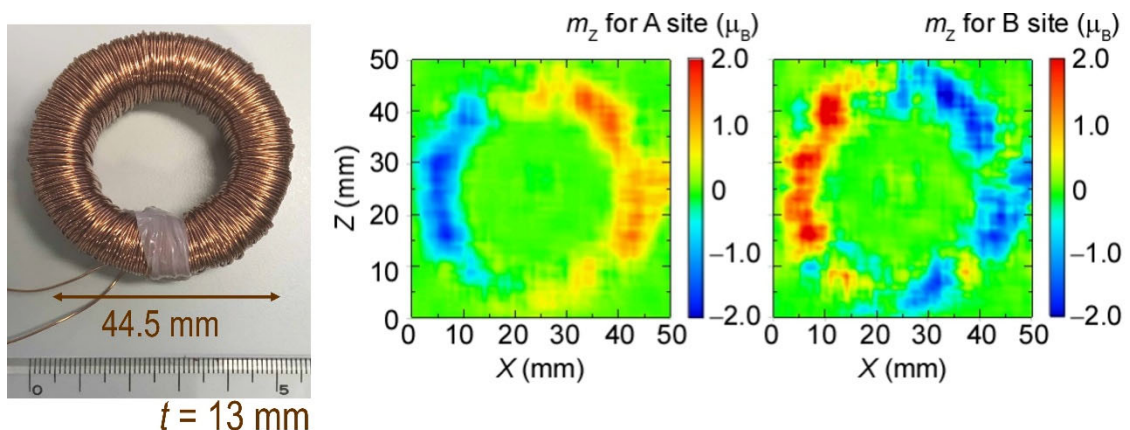
(3) 大量試料の同時透過スペクトル測定

回折法では試料位置は周囲を囲む検出器群の中心一点であるので、基本的には1個ずつしか測れない。特に磁性体のような低温で特異な振舞が現れる物質では、多くの場合、1個ずつ半日近い時間をかけて冷却・昇温を行い実験を進める。これでは、例えば20 Kでの水素液化用に開発が進む磁気冷凍材料についてプロセス条件や微量添加物を変えて評価しようとするれば、膨大なマシンタイムが必要となる。一方、直線的に透過してそのパス上で起きた回折の痕を拾う透過分光法なら大口径の平行ビームと時間分解型2次元検出器を併用すれば一括して冷却し大量の試料を同時に測定できるはずである。ただし、そのような中性子透過分光実験の例はない。このため、本研究では大きな信号強度が期待できる重希土類合金の候補材に焦点を絞り、それらの振舞を予備実験で明確にして低温並列測定に適した試料セルを開発した。そして、優れた磁気冷凍性能が期待できる25種類の重希土類合金についてBL22 螺鈿において極低温での同時透過スペクトル取得を行った。測定では、同時に冷却され温度制御された25種類の試料に対して大口径の中性子ビームを照射し、透過した中性子は ^{10}B 塗布ガス-電子増幅型検出器アレイで試料ごとに時間分解して検出した。

4. 研究成果

(1) 磁気デバイスのイメージング

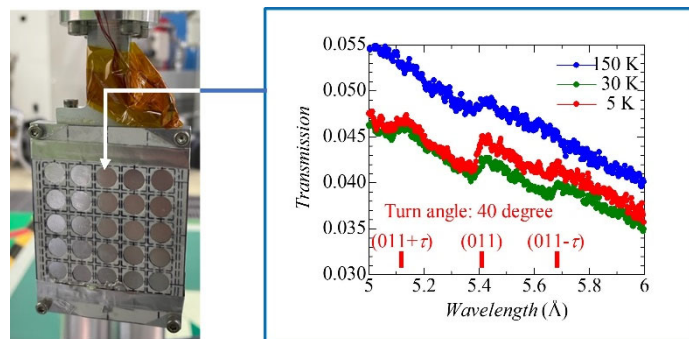
マンガン亜鉛フェライトのトロイダルコアに銅線を巻き電流を流した動作中のインダクタ（第1図左側パネル）に側面から偏極中性子を入射して得られた中性子透過スペクトルを各ピクセルごとに解析すると、マンガン亜鉛フェライトのスピネル構造のAサイトにある原子のスピンの向きが右側で上向き/左側で下向き、すなわち反時計回りにリングを回るように配向しているのに対してBサイトにある原子のスピンは逆、すなわち時計回りにリングを回るように配向しているというマップが得られた（第1図右側パネル）。これは、以前の中性子回折法を用いて均一なマンガン亜鉛フェライトで得られた結果からの予測と一致し、単純なフェライトコアでも内部に複雑なスピン配列を有しその応答でマクロな磁気特性が発現していることが確認できた。このように偏極中性子透過分光イメージングを用いれば作動中の磁気デバイスにおいて、巻いてある銅線等の内部に隠れた素子内部の微視的な磁気情報まで可視化できることがわかった。（Mamiya et al. Sci. Rep. 13, 9184 (2023)）



第1図 フェライトコアを使ったインダクタ（左）とその偏極中性子ブラッグエッジ解析から得られたスピネル構造のAサイト/Bサイト原子のスピンの誌面縦方向成分のマップ。

(2) 大量試料の同時透過スペクトル測定

本研究では、現時点で社会ニーズが高いものの、作動環境が極低温であるため動作性能分析を一つずつ行うと測定に極めて時間がかかる水素液化用磁性材料について大量の試料の中性子透過スペクトル同時分光を行った。第2図左側パネルに示した25種類の重希土類合金試料を同時に極低温まで冷却しそのすべてに同時に中性子ビームを照射した際の中央上位置においた試料の透過スペクトルを一例として第2図右側パネルに示す。この図より相転移温度以下の30 Kと5 Kで高温側から存在したエッジの両側に新たなエッジが生じていることがわかる。これは、らせん磁性秩序が生じたことによる磁気的なブラッグ散乱に起因するものと考えられ、その位置かららせんの周期が推定できた。このように中性子透過分光イメージングを用いれば、材料最適化に必須のプロセス条件や微量添加物を変えて得られる大量の試作試料について、極低温のような実現が容易ではない作業環境下でも同時に並列的に測定できることがわかった。



第2図 極低温同時スペクトル取得用セルに置かれた25種類の試料と、そのうち中央上位置においた試料の透過スペクトルの温度依存性。

(3) その他の成果

上記のモデル材料/デバイス以外にも本手法が有効と考えられるいくつかの系に対して中性子透過スペクトルを測定し、興味深い結果を得た。また、本研究のモデル材料/モデルデバイスの選択・準備の過程で、軟磁性材料や医療用磁性材料、磁気冷凍材料についていくつかの学術的に重要な成果が派生的に得られた。これらはそれぞれ学術論文として公表、または公表予定である。

(4) まとめと展望

本研究の結果、中性子透過分光法は、複雑なスピン構造を持つ物質の材料最適化に必要な数多くの試作試料を大量に評価することやデバイス組込後の内部の微視的スピン配列や巨視的磁化の向きを非破壊で検証することを可能とする新たなツールであることが明らかとなった。ただし、これまで半世紀以上の時間をかけて成熟してきた中性子回折法と比べれば、課題も多くその限界もまた明らかになっていない。このため、現時点では、複雑なスピン構造の機能を材料特性として活用する現実的な選択肢は中性子回折法と考えられる。しかしながら、複雑なスピン構造を利用した材料開発が黎明期を過ぎ本格的な展開の時期に至れば、試作される大量の試料やより複雑なデバイス設計の検証が必要となっていくことは明らかであり、そのときまでにここで明らかにしたような中性子透過分光法の特徴を活かした使い方を確立し、将来のニーズの受け皿の一部とできるようにしておく必要があると考えられる。本研究に続く研究によって中性子透過分光法が複雑なスピン構造を持つ材料の最適化やデバイス組込に使われるありふれた道具にまで昇華していくことを期待したい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Mamiya Hiroaki, Terada Noriki, Hase Masashi, Tsujii Naohito, Kitazawa Hideaki	4. 巻 58
2. 論文標題 Magnetocaloric Effect in Erbium Scandium Alloys	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Magnetism	6. 最初と最後の頁 2500504-1~4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/tmag.2021.3088116	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Mamiya Hiroaki, Fukumoto Hiroya, Cuya Huaman Jhon L., Suzuki Kazumasa, Miyamura Hiroshi, Balachandran Jeyadevan	4. 巻 14
2. 論文標題 Estimation of Magnetic Anisotropy of Individual Magnetite Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 8421~8432
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.0c02521	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Terada Noriki, Terashima Kensei, de Castro Pedro Baptista, Colin Claire V., Mamiya Hiroaki, Yamamoto Takafumi D., Takeya Hiroyuki, Sakai Osamu, Takano Yoshihiko, Kitazawa Hideaki	4. 巻 102
2. 論文標題 Relationship between magnetic ordering and gigantic magnetocaloric effect in HoB2 studied by neutron diffraction experiment	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 94435
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/physrevb.102.094435	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Mamiya Hiroaki, Sudo Hironori, Cuya Huaman Jhon L., Suzuki Kazumasa, Miyamura Hiroshi, Balachandran Jeyadevan	4. 巻 125
2. 論文標題 Macroscopic and Microscopic Structural Analyses of Needle-Shaped Condensed Phases in Magnetic Fluids under External Magnetic Fields	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 740~748
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c08648	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Terada Noriki, Mamiya Hiroaki	4. 巻 12
2. 論文標題 High-efficiency magnetic refrigeration using holmium	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1212
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-021-21234-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Mamiya Hiroaki, Oba Yojiro, Hiroi Kosuke, Miyatake Takayuki, Gautam Ravi, Sepehri-Amin Hossein, Ohkubo Tadakatsu	4. 巻 14
2. 論文標題 Magnetic Structural Analysis of Nanocrystalline Soft Magnets by Small-Angle Neutron Scattering	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 IEEE Magnetism Letters	6. 最初と最後の頁 1~5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/LMAG.2023.3242108	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mamiya Hiroaki, Oba Yojiro, Terada Noriki, Hiroi Kosuke, Ohkubo Tadakatsu, Shinohara Takenao	4. 巻 13
2. 論文標題 Neutron imaging for magnetization inside an operating inductor	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 9184
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-023-36376-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

小さな磁場変化だけで大きな磁気冷凍効果が得られる現象を発見
<https://www.nims.go.jp/news/press/2021/02/202102190.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	長谷 正司 (HASE Masashi) (40281654)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・グループリーダー (82108)	
研究分担者	寺田 典樹 (TERADA Noriki) (60442993)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・主幹研究員 (82108)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------