

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2023

課題番号：19K12646

研究課題名（和文）超高压下中性子回折・電気分極同時測定法の開発と強相関遷移金属酸化物への応用

研究課題名（英文）Development of techniques for simultaneous measurements of neutron diffraction and electric polarisation under high pressure and its application to strongly correlated transition metal oxides.

研究代表者

長壁 豊隆 (Osakabe, Toyotaka)

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：80354900

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：申請代表者は、これまでに開発してきたハイブリッドアンビル式高压セル(HAC)を用いて単結晶中性子回折と電気分極測定と同時測定を可能にする、ミタニライト陽極酸化皮膜を絶縁層として用いた特殊なアルミ合金ガスケットの開発に成功した。また、申請代表者は、HACを用いて、Mn系マルチフェロ物質 TbMn205の単結晶試料の高压下中性子回折実験を実施し、最高6.5GPaまでの温度-圧力相図を完成させた。加圧によって電気分極発現メカニズムが変化することを予想させる結果が得られた。中性子回折と電気分極の高压下同時測定技術については、引き続き開発を続けている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高压力は未知の物質相創生や物性制御を可能にするため、本研究による中性子磁気回折と電気分極を同じ高压条件下で測定を可能にする技術開発は、物質科学研究において極めて重要な実験研究の手段を提供することになるとともに中性子科学の可能性を広げるものである。また、本研究で開発した手法をMn系マルチフェロイック物質に適用することで、未知の圧力誘起電気磁気交差相関相の発見につながり、将来の省エネルギー記録素子等の機能材料創生に貢献するものである。

研究成果の概要（英文）：We have successfully developed a special aluminum alloy gasket with a mitanilite anodic oxide coating as an insulating layer for the hybrid-anvil high-pressure cell (HAC) to perform simultaneous measurements of single-crystal neutron diffraction and electric polarization by pyro-current technique under high pressure. We have also carried out high-pressure neutron diffraction experiments on a single-crystal sample of Mn-based multiferroic material TbMn205 using the HAC and completed the temperature-pressure phase diagram up to 6.5 GPa. The results predicted that the mechanism of appearance of electric polarization changes with pressure. The technique for simultaneous measurement of neutron diffraction and electric polarization under high pressure is still under development.

研究分野：物性物理

キーワード：高压力 中性子回折 電気分極 JRR-3 マルチフェロイクス

## 様式 C-19、F-19-1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

強相関遷移金属酸化物では、格子・スピン・電荷・軌道の自由度間の相関が、高温超伝導、巨大磁気抵抗効果、金属・絶縁体転移、非線形電気磁気効果など次世代デバイスの基盤にも成り得る多彩で有用な現象をもたらすことはよく知られている。高圧力は、これら自由度の相関状態を直接制御できるので、未知の物質相を創生し、複数の相が拮抗・競合するようになれば、巨大応答や秩序相間のスイッチングも可能になる。そのため、強相関遷移金属酸化物の基礎研究や応用研究において超高圧力は極めて重要な意味を持つ。一方、物性研究において、結晶構造や磁気構造などの秩序構造の情報は不可欠である。これに加えて、電気的性質が解れば、物理現象を多面的に深く調べることができる。従って、強相関遷移金属酸化物について超高圧下で構造、磁性、電気(分極)の同時あるいは同条件測定が可能になれば、異なる高圧装置を用いた個別測定の結果を比較する際に常に付きまとう曖昧さを完全に排除でき、この物質群の自由度相関が生み出す多彩な物性を詳細に研究できる。この研究手法はこれまでになく、実現すれば画期的な実験研究の手段に成り得る。

### 2. 研究の目的

本研究では、単結晶中性子磁気回折と焦電法による電気分極を、ピストンシリンダ式高压セルの限界である 3GPa を超えた超高圧下で同時あるいは同条件で測定するために不可欠な要素技術の開発を目的とした。さらに、省エネルギー記録素子等の機能性材料としての応用も期待されている強相関遷移金属酸化物の Mn 系マルチフェロイック物質にこの手法を応用する。高圧力を印加して未知の圧力誘起強誘電強磁性相を創生し、中性子磁気回折および電気分極測定により電気磁気交差相関性を精密に検証することを目指した。

### 3. 研究の方法

以下の2点について研究を計画した。

(1) 単結晶中性子回折実験用対向ハイブリッドアンビルセル(HAC)を用いた電気分極測定技術の開発

申請代表者はこれまでに、低温および 3GPa を超える超高圧下で単結晶中性子回折実験を可能にする唯一のセルとして HAC(図 1(a)(b))を開発してきた。HAC ではサファイアアンビルの割れを防ぐため軟質なアルミ合金製のガスケットが不可欠であるが、電気分極を測定するためには、アルミ合金ガスケット表面を絶縁する必要がある。(図 1(c))本研究では、超高圧下でも絶縁層が破損しないこと、試料に高電圧を印加して冷却するため低温高圧下でも絶縁層に 1KV 程度の耐電圧性があること、中性子回折との同時測定のためバックグラウンド上昇の原因となる水素を含む接着剤等を絶縁層に使用しないこと、以上を満たすアルミ合金ガスケットの開発を行う。

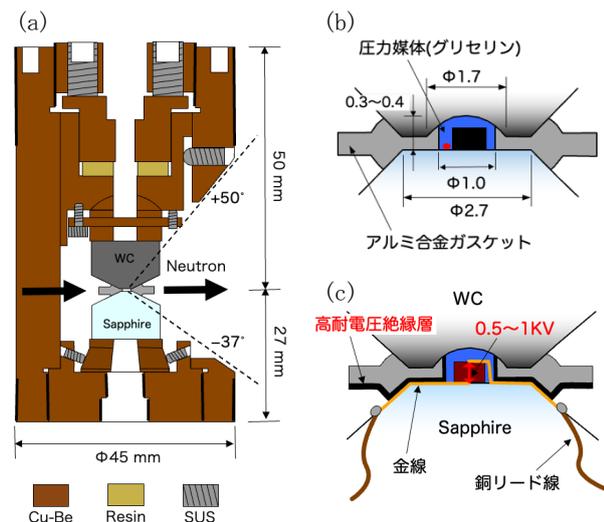


図 1 (a) 単結晶中性子回折実験用対向ハイブリッドアンビルセル(HAC)

(b) 試料部分の拡大図

(c) 電気分極測定のためのセットアップ

(2) マルチフェロイック物質  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  (R=Y, 希土類) の高圧下单結晶中性子回折実験および同高圧条件下での電気分極測定

本研究では、時間平均中性子強度が高い原子力機構の研究用原子炉 JRR-3 炉室に設置された高強度三軸型熱中性子分光器および HAC を使用し、Mn 系マルチフェロイック物質  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  (R=Y, 希土類) の高圧下单結晶中性子回折実験を実施する。ピストンシリンダ式高压セルの上限である 3GPa 以上の圧力まで磁気反射の圧力・温度依存性を調べ、同物質系の圧力-温度磁気相図を完成させる。さらに、未知の圧力誘起磁気秩序相が見つかった場合、(1)で開発したガスケットを HAC に導入して焦電法による電気分極測定を研究協力者が所有する測定システムを利用して実施し、磁気構造と比較することで電気磁気交差相関メカニズムを調べる。

### 4. 研究成果

(1) 単結晶中性子回折実験用対向ハイブリッドアンビルセル(HAC)を用いた電気分極測定技術の開発

電気分極を焦電法で測定する場合、高電圧を掛けて試料をポーリングし、また、試料端子間に

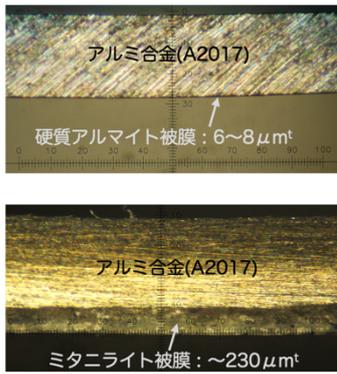


図2 硬質アルマイト(上)およびミタニライト(下)を成膜したA2017アルミ合金の断面

十分な電荷を充電する必要もある。マルチフェロイック物質  $\text{RMnO}_3$  の電気分極測定例[①]から、HA ではガスケット絶縁層に500V程度の耐電圧性が必要と考えた。研究の方法(1)で記載した様に、HAC では軟質なアルミ合金ガスケットが不可欠であり、また、アルミナ粉に接着剤を混合して絶縁層を作る DAC 用の手法では接着剤の水素が問題になることから、我々は、ミタニライトと呼ばれる特殊な陽極酸化被膜を絶縁層として活用する方法を提案し、これを採用した。A2017(JIS)合金のような難アルマイト材に対して硬質アルマイト処理を行った場合でも膜厚は高々数ミクロン程度であるが、ミタニライト処理の場合、厚さ200ミクロンを超える成膜が可能となる。図2にミタニライト被膜処理したA2017合金ガスケットの断面を示す。HACのガスケットとして使用可能なアルミ合金A2017、A2024、A2219、A7075についてミタニライトを成膜し、A2017及びA7075について高圧下で皮膜の絶縁性能を評価した。図3(a)にA7075および(b)にA2017の絶縁抵抗試験の結果を示す。A7075の場合、加圧下で皮膜の変形が大きく、抵抗が一時的に1/50程度に減少するなど絶縁性が安定しない。一方、A2017では、絶縁抵抗が緩やかに変化し、5GPaにおいても500Vの電圧に対して5M $\Omega$ の絶縁抵抗を示すことが明らかとなった。この振る舞いは、基材のアルミ合金に依存するミタニライト皮膜の性質から理解できる(図4)。つまり、A2017の場合、皮膜表面まで $\text{Al}(\text{OH})_3$ 部分が存在し、硬度の高いアルマイト部分( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )と柔らかい $\text{Al}(\text{OH})_3$ が入り混じって適度な柔軟性を持っている。一方、A7075の場合、アルマイト部分が多くを占める。従って、加圧時に、前者では滑らかに皮膜が変形するのに対し、後者では皮膜に亀裂が生じて急激に変形する可能性がある。このミタニライト被膜付きA2017ガスケットにより、マルチフェロイック物質の焦電法による高圧下電気分極測定に必要なガスケットの条件は満たしたと考えている。

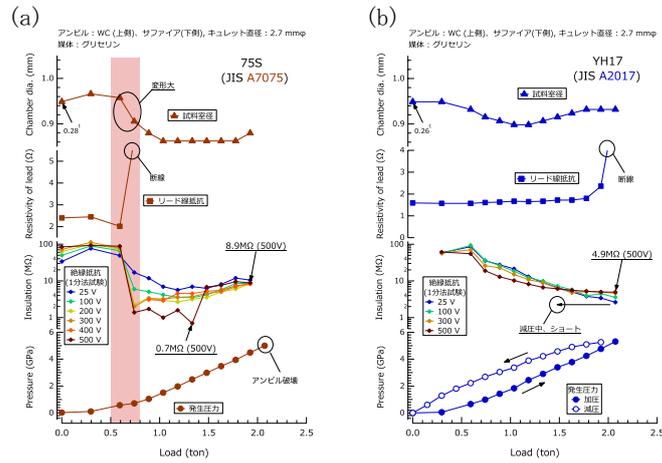


図3 ミタニライト被膜付き(a)A7075アルミ合金および(b)A2017アルミ合金の加圧下での絶縁抵抗試験

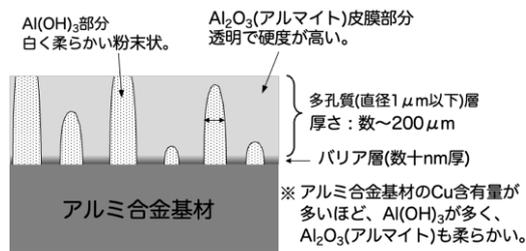


図4 ミタニライト被膜の概念図

(2) マルチフェロイック物質  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  ( $\text{R}=\text{Y}$ , 希土類) の高圧下单結晶中性子回折実験および同高圧条件下での電気分極測定

本研究では、 $\text{RMn}_2\text{O}_5$  ( $\text{R}=\text{Y}$ , 希土類) のうち、 $\text{R}=\text{Tb}$  に集中して研究を実施した。 $\text{R}=\text{Tb}$  の常圧下では、高温側の磁気交換歪み機構による電気分極から低温側の螺旋磁気構造が起源の反対称交換相互作用機構による電気分極へと、温度領域によりその分極メカニズムが大きく変化することが知られている。これに対応し、高温側の(1/2, 0, 1/4)格子整合(CM)磁気構造が低温側の(1/2+ $\delta$  x, 0, 1/4+ $\delta$  z) 2次元格子不整合(2DICM)磁気構造へと変化する。[②] 一方、図5に示すように、1.5GPaまでの加圧によって、低温で電気分極が急増することが報告されている。[③] 本研究では、HACを用いて圧力領域を大きく拡大して磁気反射の圧力・温度依存性を調べ、圧力-温度磁気相図を完成させた。実験に用いた試料は、約0.6mm $\times$ 0.6mm $\times$ 厚さ0.2mmの単結晶試料であり、一例として、図6に6.5GPaにおける代表的な磁気反射強度の温度依存性を示す。微小な試料にも関わらず、明瞭な磁気反射シグナルが観測されている。図7に本研究で明らかになった同物質の圧力-温度磁気相図を示す。これらの結果から、加圧により常圧の2DICM磁気構造がCM磁気構造に変化

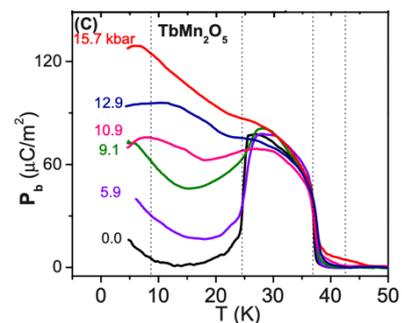


図5  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  の電気分極の温度依存性の圧力変化。(参考文献③より抜粋)

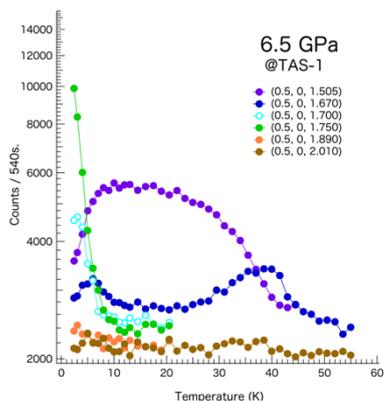


図6 TbMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の 6.5GPa における磁気反射強度の温度依存性

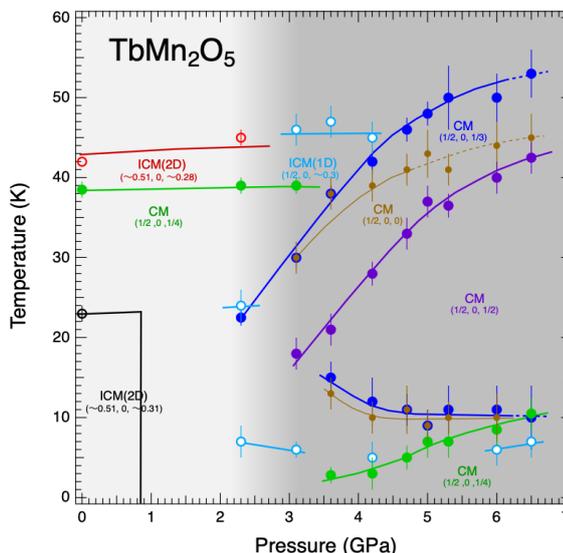


図7 本研究の結果明らかとなった TbMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の 圧力-温度磁気相図

し、これが低温圧力下での電気分極増大に対応することが明らかとなった。さらに CM 磁気構造の波数が加圧とともに  $(1/2, 0, 1/4) \rightarrow (1/2, 0, 1/3) \rightarrow (1/2, 0, 1/2)$  と変化し、磁気構造の周期が短くなることも明らかとなった。

ただし、4GPa 付近まで最低温で  $(1/2, 0, 1/3 + \delta z)$  の 1DICM 相が残るなど単純ではない。一方、図7における各磁気秩序相について、(1)で開発したガasketを HAC に導入して研究協力が者が所有する測定システムを利用して電気分極を測定する計画であったが、本研究期間中に発生した地震等の影響により実現していない。

今後の展開として、三軸型分光器では観測可能な磁気反射点数が制限されることから、J-PARC MLF に設置された特殊環境微小単結晶中性子構造解析装置 SENJU を利用し、本研究で明らかとなった相図中の磁気構造解析を進める。これにより、圧力-温度磁気相図の理解を深める。また、CM 磁気構造の周期の変化に対応した電気分極値のさらなる変化も予想されるため、引き続き、中性子磁気回折と同じ高圧条件下での電気分極測定実現への準備を進める。さらに、R=Tb 以外へも本研究を展開し、この系全体の圧力応答を理解する。

<引用文献>

- ① T. Aoyama *et al.*, Nat. Commun. 5, 4927 (2014).
- ② Y. Noda *et al.*, J. Phys. :Cond. Matt. 20, 434206 (2008).
- ③ C. Cruz *et al.*, Phys. Rev. B 76, 174106 (2007).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 N. Terada, N. Qureshi, A. Stunault, M. Enderle, B. Ouladdiaf, C. Colin, D.D. Khalyavin, P. Manuel, F. Orlandi, S. Miyahara, D. Prabhakaran, T. Osakabe	4. 巻 102
2. 論文標題 Origin of large ferroelectric polarization enhancement under high-pressure for multiferroic DyMnO <sub>3</sub> revealed by polarized and unpolarized neutron diffraction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 085131 1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.102.085131	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 長壁 豊隆	4. 巻 31
2. 論文標題 JAEAの三軸型中性子分光器群	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 波紋	6. 最初と最後の頁 14-17
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5611/hamon.31.1_14	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 K.Kaneko, C. Tabata, M. Hagihala, H. Yamauchi, M. Kubota, T. Osakabe, Y. Onuki	4. 巻 92
2. 論文標題 Incommensurate Nature of the Antiferromagnetic Order in GdCu <sub>2</sub>	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 JPSJ	6. 最初と最後の頁 85001 1-2
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.92.085001	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 K. Kaneko, C. Tabata, M. Hagihala, H. Yamauchi, Y. Oba, T. Kumada, M. Kubota, Y. Kojima, N. Nabatame, M. Sasaki, Y. Shimojo, K. Kodama and T. Osakabe	4. 巻 41
2. 論文標題 New Standard for Low Temperature Sample Environment at JAEA/JRR-3	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 JPS Conf. Proc.	6. 最初と最後の頁 011015 1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJP.41.011015	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 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 長壁豊隆、金子耕士、萩原雅人、田端千紘、山内宏樹、久保田正人
2. 発表標題 JAEAの三軸型中性子分光器群の現状と計画
3. 学会等名 日本中性子科学会第23回年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 長壁豊隆、宗像孝司
2. 発表標題 高圧下磁性研究におけるJRR-3とJ-PARC MLFの相補利用
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 長壁豊隆
2. 発表標題 高圧力下单結晶中性子回折のための技術開発と磁性研究への応用
3. 学会等名 第28回 CROSSroads Workshop
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 K. Munakata, T. Osakabe
2. 発表標題 Development and application of techniques for low-temperature and high-pressure single crystal neutron diffraction
3. 学会等名 ISSE2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 K. Kaneko, M.Hagihara, H.Yamauchi, Y.Oba, T.Kumada, M.Kubota C.Tabata, Y.Kojima, Y.Shimojo, K. Kodama, T.Osakabe
2. 発表標題 New Standard for Low Temperature Sample Environment at JAEA/JRR-3
3. 学会等名 ISSE2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 荒木新吾, 岩本凱成, 秋葉和人, 小林達生, 宗像孝司, 長壁豊隆, 金子耕士
2. 発表標題 -Mnの圧力磁気秩序相の磁気構造
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 荒木新吾, 多田龍輝, 秋葉和人, 小林達生, 田端千紘, 金子耕士, 長壁豊隆
2. 発表標題 -Mnの常圧反強磁性相の磁気構造
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 長壁豊隆, 宗像孝司, 木村宏之
2. 発表標題 高圧下磁性研究におけるJRR-3とJ-PARC MLFの相補利用
3. 学会等名 第22回日本中性子科学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 荒木新吾, 小林達生, 西森弘顕, 秋葉和人, 岩本凱成, 宗像孝司, 長壁豊隆, 金子耕士
2. 発表標題 -Mnの高圧物性
3. 学会等名 日本物理学会2021秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山内宏樹, 金子耕士, 長壁豊隆, 久保田正人, 萩原雅人
2. 発表標題 JAEAの三軸分光器の現状と計画
3. 学会等名 第21回日本中性子科学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 金子 耕士, 山内 宏樹, 樹神 克明, 佐々木 未来, 下条 豊, 長壁 豊隆
2. 発表標題 JRR-3におけるJAEA試料環境の再構築
3. 学会等名 日本中性子科学会第 20 回年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 N.Terada, N. Qureshi, L. Chapon, T. Osakabe
2. 発表標題 Spherical Neutron Polarimetry under High Pressure for Multiferroics
3. 学会等名 EHPRG-2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Munakata, T. Osakabe, A. Nakao, T. Ohhara
2. 発表標題 Development of high pressure apparatus at single crystal neutron diffractometer SENJU
3. 学会等名 J-PARC Symposium 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松江秀明, 長壁豊隆, 阿部一英
2. 発表標題 JRR-3の現状と運転再開までの想定スケジュール
3. 学会等名 2019年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究協力者	木村 宏之  (Kimura Hiroyuki)		

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
---------	---------