

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26390116

研究課題名(和文) J- PARC と JRR-3 の相補利用による高圧機能物性研究の展開

研究課題名(英文) Development of the research on functional properties of strongly correlated electron systems under high pressure by complementary use of J-PARC and JRR-3.

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 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) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：我々は、JRR-3用のハイブリッドアンビル高圧技術を基にして、J-PARC MLFのBL18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用の高圧力発生技術の開発を行った。この技術を用いて、Mn系マルチフェロ物質TbMn205について、4GPaまでの中性子回折実験に成功した。その結果、JRR-3での実験で明らかにされていた大気圧下の格子不整合磁気構造が消失し、高圧下で複数の格子整合構造が現れることが明らかになった。高圧下で見られる低温度領域の電気分極の増大は、この格子整合構造の出現と相関があると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We developed high-pressure techniques for the extreme environment single-crystal neutron diffractometer, SENJU installed at BL18 in the MLF of J-PARC based on the hybrid-anvil high-pressure technique for JRR-3. By using these techniques, we succeeded in the neutron diffraction experiments on the multiferroic TbMn205 up to 4GPa. As a result, it was revealed that the incommensurate magnetic structures observed under ambient pressure, which had clarified by the experiments at JRR-3, disappeared and some commensurate magnetic structures appeared under high pressure. The increase of the electrical polarization in the low temperature region observed under high pressure is considered to be correlated with the commensurate magnetic structures.

研究分野：物性物理

キーワード：高圧力 中性子回折 J-PARC JRR-3 相補利用

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19(共通)

### 1. 研究開始当初の背景

高圧力誘起の新物質相やその機能物性を研究する上で、圧力-温度相図の全容を解明することが何より重要であるが、高圧下中性子回折実験はこれを直接調べることができる。特に、相境界の決定や未知相の探索には、温度や圧力を変化させて特定の逆格子点強度の変化を詳細に測定する事が必須となる。この場合、時間平均中性子強度が高い原子炉(定常中性子源)に設置された角度分散型装置の使用が不可欠となる。一方、パルス中性子源に設置されたTOF法回折装置は、広い逆格子空間を一挙にスキャンして精密な構造解析を可能にするため、相図中の構造を明らかにする上で高い威力を発揮する。このような定常炉とパルスの双方の中性子源の特徴を最大限に生かした、同一の高圧環境下での相補的な中性子回折実験は重要な研究手段となる。しかしながら、中性子散乱実験に十分なサイズの試料に超高圧力を発生させる技術的困難さに起因し、このような実験研究はこれまで殆ど行われていない。

### 2. 研究の目的

本研究では、従来のピストンシリンダ式高圧セルの発生圧力限界である 3GPa 以上で、2つの中性子源において同一の高圧環境下で中性子回折実験を行うために不可欠な技術を開発することを主要な目標とした。さらに、この技術を強相関電子系化合物に応用して、高圧力が誘起する未知の物質相の探索や、その物性の解明を目指した。本研究によって、「2つの中性子源を相補的に用いる事で、高圧力が誘起する機能物性を探索、解明する」という新しい物質研究の手法を確立することを目的とした。

### 3. 研究の方法

以下の2点について研究を計画、実施した。  
(1)パルス中性子源用アンビル式高圧力発生技術の開発

主に、J-PARC のパルス中性子源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 (BL18) において、ピストンシリンダ型圧力発生装置の限界である 3GPa 以上、及び 1K 程度までの低温下で単結晶中性子回折実験を可能にする技術を開発する。この開発には、報告者が定常中性子源 JRR-3 の角度分散型装置用に開発してきた対向ハイブリッドアンビル式高圧技術を応用する。

(2) 2つの中性子源を相補的に用いた強相関電子系化合物の圧力誘起秩序相の解明

高圧下の相補利用研究の具体的な適用例として、当初、正方晶層状化合物  $\text{HoB}_2\text{C}_2$  および三角格子半強磁性体  $\text{CuFeO}_2$  とした。しかし、平成 27 年度に水銀ターゲットのトラブルでほぼ1年間 J-PARC MLF の運転が停止し、また、本研究期間中に JRR-3 の再稼動がないことも明らかにされたため、研究計画の一部を変更した。具体的には、MLF 運転停止の影響によるビームタイムの制約から、SENJU においては、低温高圧下で磁気反射を観測するテスト測定を兼ね、比較的シグナル強度が強い Mn 系マルチフェロイック物質  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  について、開発した高圧技術を応用して圧力誘起新規秩序相の探索を実施した。

### 4. 研究成果

(1)パルス中性子源用アンビル式高圧力発生技術の開発

JRR-3 用ハイブリッドアンビル式高圧セルの設計を基にして SENJU 用に開発した高圧セ



部品	名称	材質	仕様等
①	ジャケット	ベリリウム銅25合金	日本ガイシ製 HT材
②	上部クランプボルト	同上	
③	内ピストン	同上	
④	外ピストン	同上	
⑤	球座	同上	
⑥	平行台座	同上	
⑦	下部クランプボルト	同上	
⑧	加圧ネジ	同上 or SUS304	
⑨	超硬アンビル	WC	シルバーロイ製Q2材、キュレット直径3.5mm
⑩	サファイアアンビル	単結晶 $\text{Al}_2\text{O}_3$	キュレット：a結晶面、直径3.5 mm

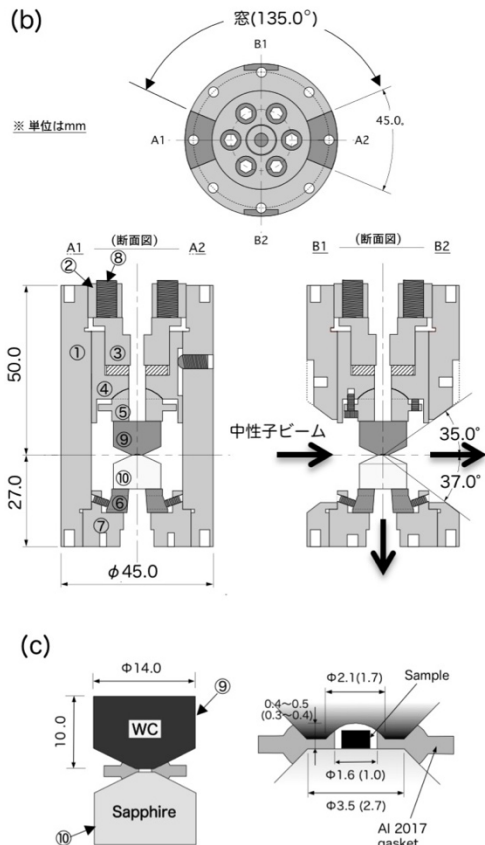


図1 (a) SENJU用ハイブリッドアンビル式高圧セル  
(b) ハイブリッドアンビル式高圧セル組立図  
(c) 試料周辺部分の拡大図。括弧内は、キュレット直径 2.7mm の場合。

ルを図1(a)~(c)に示す。セルの材質は、主にベリリウム銅で、加圧ネジが SUS304 である。セル外形は、高さ 77mm(上面から試料までが 50mm)、直径 45mm の円筒形であり、SENJU の検出器配置を考慮して、水平面内に対向した開口角 135°の窓が 2 箇所設けてある。ハイブリッドアンビルでは、上側に超硬 WC を使用しており、アンビル先端加圧面(キュレット)の中央に窪みを設けている。中性子ビームの吸収を避けるため、金属ガスケットとしては軟質なアルミニウム合金(JIS A2017)を使用するが、この窪みによって、加圧下でのガスケット試料室の変形を抑制している。また、WC アンビルの材質としては、中性子照射による放射化を防ぐため、Co バインダーを含まないもの(シルバーロイ製 Q2 材)を選択した。下側アンビルには単結晶サファイアを使用している。キュレット面の直径は測定できる試料サイズに直結するが、JRR-3 では 2.7mm としている。本研究に先立つテスト測定の結果、特定の逆格子点のピーク強度は、JRR-3 炉室内の高強度角度分散型装置に対して SENJU では数 100 分の 1 程度となる。1 つの温度、圧力あたり 10 ~ 20 時間という現実的な測定時間で必要十分な S/N 比を得るためには、JRR-3 の試料サイ

ズに対して数倍(0.5mm<sup>3</sup>)程度の試料が必要になる。これを満たすため、本研究では、SENJU 用にキュレット直径 3.5mm のアンビルを採用した。図2に、直径 3.5mm キュレット及び参考として JRR-3 で標準の直径 2.7mm キュレットのハイブリッドアンビルの加圧試験の結果を示す。試験には、グリセリン圧力媒体を用いている。図2上パネルは荷重に対するガスケット試料室の直径を、下パネルは荷重に対する発生圧力を示している。直径 3.5mm キュレットについて、2.5 トンの荷重で 3.1GPa の圧力発生に成功し、3GPa 以上という初期の目標を達成した。本高圧セルの許容最大荷重は、最も弱い SUS304 製加圧ネジ山の剪断強さから決まり、安全係数を 2 とした時に約 5.6 トンとなっている。(Cu-Be 製加圧ネジを使用する場合は、上部クランプボルトネジ山で決まる 25 トンが最大荷重となる。)図2下パネルの右斜線は、この最大荷重を示している。試料室の広がりや加圧曲線の様子から、圧力発生効率が大きく低下しなければ、許容最大荷重以下で 4~5GPa 程度の圧力発生は可能であると予想される。但し、同じ荷重に対して加圧面積比で考えると、3.5mm キュレットの効率は 2.7mm に対して 75%程度となっている。WC アンビルの窪み形状やガスケットの初期厚さの最適化を進めることで、効率をさらに上げることが可能と考えている。

## (2) 2つの中性子源を相補的に用いた強相関電子系化合物の圧力誘起秩序相の解明

本研究で対象とした Mn 系マルチフェロイック物質 TbMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は、高温側の磁気交換歪み機構

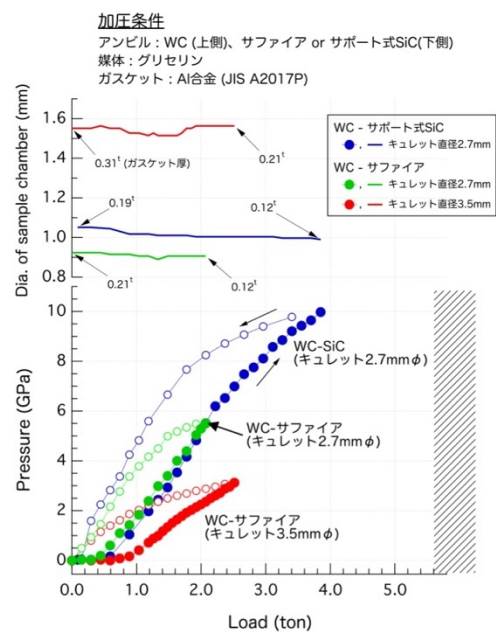


図2 加圧試験結果。図中上パネルは、ガスケット試料室直径。下パネルは、荷重に対する発生圧力。



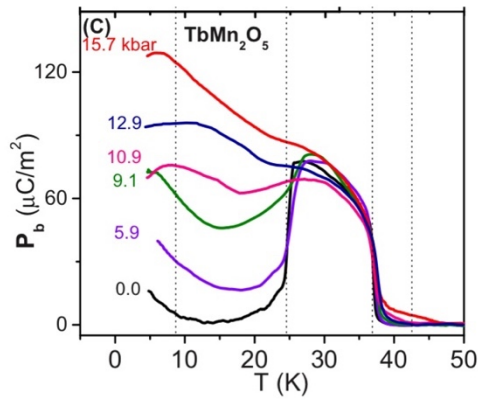


図3 TbMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の電気分極の温度依存性。1GPa付近で電気分極の大きな変化が見られる。(C. Cruz *et al.*, PRB **76**, 174106 (2007).)

による電気分極から低温側の螺旋磁気構造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。この分極機構の変化に対応し、磁気構造が $\mathbf{k} = (1/2, 0, 1/4)$ 格子整合構造から、 $\mathbf{k} = (1/2+\delta_x, 0, 1/4+\delta_z)$ 格子不整合構造へと変化する。これらの磁気構造は、野田等によるJRR-3での単結晶回折実験および詳細な磁気構造解析によって明らかにされた。(例

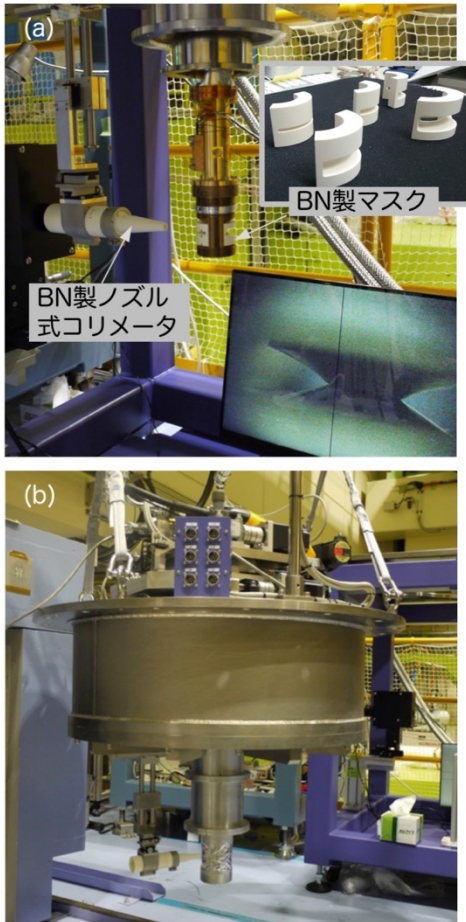


図4 (a) S/N比を改善するために製作した先端3mmφのBN製ノズル式入射コリメータおよびBN製圧力セルマスク。(b) 冷却による試料位置の変動を補正するための $\omega$ XYZ駆動軸を備えた冷凍機。

えば、Y. Noda *et al.*, J. Phys. :Cond. Matt. **20**, 434206 (2008). や S. Kobayashi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 3439 (2004). および、その参考文献。) 一方、1.5GPaまでの加圧によって、図3の様に低温で電気分極が急増していることから、低温側の格子不整合構造が消失し、 $(1/2, 0, 1/4)$ 格子整合構造のみになると予想された。本研究では、SENJU用に開発した高压技術を用いて中性子回折実験を実施し、圧力誘起磁気秩序相の構造および分極増大メカニズムの解明を目指した。

SENJUの実験では構造解析を目的とするため、微弱な反射を含めた多くの反射を十分なS/N比で観測する必要がある。高压セルでは試料サイズが制限されるため、測定におけるバックグラウンド低減対策が非常に重要となる。本研究では、ビームが試料のみに入射し、試料からの散乱だけを検出する様に、先端直径3mmのBN製ノズル式入射コリメータとBN製セルマスクを製作した(図4(a))。但し、冷却によって試料位置が変動して微小な入射ビームが試料から外れてしまうため、新たにSENJUに導入した、試料の $\omega$ XYZ軸の駆動が可能な冷凍機と組み合わせることで、これを補正した(図4(b))。

図5に、本研究で開発した高压技術を用いて低温高压力で磁気反射の観測に成功した例として、SENJUの2ndフレーム(4.6~8.8Å)を使用して測定した、2.7K、4GPaでの[H, 0, L]逆格子ゾーンの強度マップを示す。4GPaにおいて磁気反射が明瞭に観測されており、この結果は、MLFにおいて低温高压力で磁気反射を観測した初めての例となった。図6に、本研究で明らかになったTbMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の圧力相図を示す。

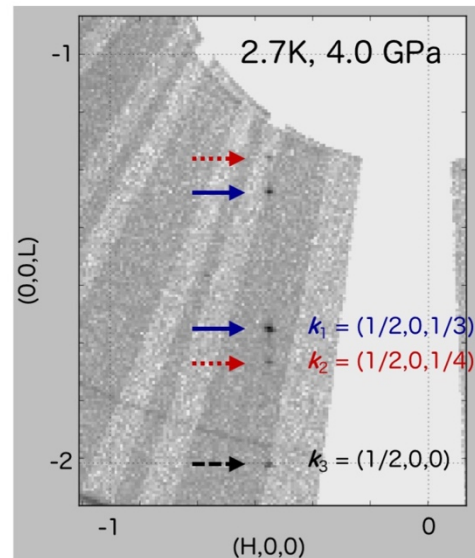


図5 SENJUの2ndフレームで測定したTbMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の[H, 0, L]ゾーンの回折強度マップ。

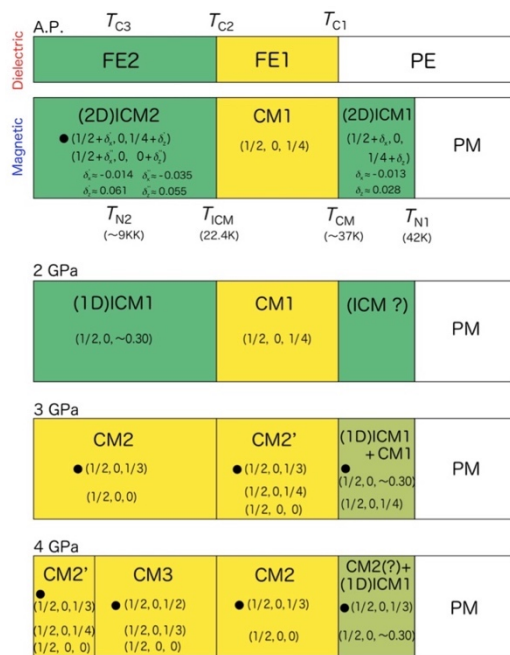


図6 本研究で明らかになった  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  の圧力相図。

残念ながら現時点では圧力誘起磁気秩序相の詳細な磁気構造決定には至っていないが、加圧に従って格子不整合構造(図中ICM相)が消失し、 $(1/2, 0, 1/4)$ のみではなく、複数の格子整合構造(図中ICM相)が現れることが明らかとなった。これらの格子整合構造の出現が、加圧による低温側での電気分極の急増と相関があると考えている。

今後の展開として、まずは、SENJUで得られた磁気回折強度データについて、群論的解析手法を取り入れて圧力誘起磁気秩序相の構造解析を進める。また、平成32年に予定されているJRR-3再稼働後に、高強度角度分散型装置を用いて圧力誘起磁気秩序相の相境界を決定し、相図の全容を明らかにする。さらに、本研究で開発した高圧セルを用いた電気分極測定技術を開発し、中性子と電気分極の同時あるいは同一条件測定によって、圧力誘起磁気秩序相における電気分極や電気磁気交差相関の検証を計画している。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

- ① N. Terada, D. D. Khalyavin, P. Manuel, T. Osakabe, A. Kikkawa, H. Kitazawa, “Magnetic ordering in pressure-induced phases with giant spin-driven ferroelectricity in multiferroic  $\text{TbMnO}_3$ ”, Physical Review B (Rapid Communications), 査読有, **93** (2016)

081104(R) 1-5.

DOI:10.1103/PhysRevB.93.081104

- ② 長壁豊隆, 本元悟, 加藤義博, 桑原慶太郎, “陽極酸化皮膜を用いたガasket絶縁技術の開発”, 高圧力の科学と技術, 査読有, **25**, (2015) 57-63.

URL :<https://doi.org/10.4131/jshpreview.25.57>

- ③ N. Terada, D. D. Khalyavin, P. Manuel, T. Osakabe, P. G. Radaelli, H. Kitazawa, “Pressure-induced polar phases in multiferroic delafossite  $\text{CuFeO}_2$ ”, Physical Review B (Rapid Communications), 査読有, **89** (2014) 220403(R) 1-6.

DOI:10.1103/PhysRevB.89.220403

[学会発表] (計18件)

- ① 宗像孝司, 石井祐太, 長壁豊隆, 大原高志, 茂吉武人, 木村宏之, “単結晶ビームライン SENJU におけるマルチフェロイック物質  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  の圧力下中性子回折測定”, 第58回高圧討論会, 2017.11.8-10 (名古屋大学)
- ② 寺田典樹, N. Qureshi, L. Chapon, 長壁豊隆, “高圧力下中性子3次元偏極解析によるマルチフェロイクス  $\text{CuFeO}_2$  の圧力誘起強誘電相の磁気構造決定”, 日本物理学会 2017年秋季大会, 2017.9.21-24 (岩手大学)
- ③ 寺田典樹, N. Qureshi, L. Chapon, 長壁豊隆, “高圧力下3次元偏極解析に向けた非磁性ハイブリッドアンビルセルの開発”, 日本物理学会 第72回年次大会, 2017.3.17-20 (大阪大学)
- ④ T. Osakabe, K. Kuwahara, S. Honmoto, Y. Kato, “Development of Technique for Simultaneous Measurement of Single-Crystal Neutron Diffraction and Electrical Resistivity under High Pressure”, The international Symposium of Quantum Beam Science at Ibaraki University, 2016.11.19 (茨城大学)
- ⑤ 本元悟, 長壁豊隆, 桑原慶太郎, “充填スクッテルダイト化合物  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  の低温高圧下での磁性と伝導”, 第57回高圧討論会, 2016.10.26-29 (筑波大学)

- ⑥ K. Kaneko, T. Osakabe, Y. Shimojyo *et al.*, “Recovery and progress in sample environment at JRR-3”, International Workshop on Sample Environment at Scattering Facilities, 2016. 9. 19 (Gettysburg, USA)
- ⑦ K. Munakata, A. Nakao, T. Osakabe, T. Ohara, “High pressure sample environments of single crystal diffractometer SENJU”, International Workshop on Sample Environment at Scattering Facilities, 2016. 9. 19 (Gettysburg, USA)
- ⑧ 長壁豊隆, 本元悟, 桑原慶太郎, “高圧力下における単結晶中性子回折と電気抵抗の同時測定を目指した技術開発 II”, 日本物理学会第 71 回年次大会, 2016. 3. 19-22 (東北学院大学)
- ⑨ 長壁豊隆, 本元悟, 加藤義博, 桑原慶太郎, “陽極酸化皮膜を用いたガスケット絶縁技術の開発 II”, 第 56 回高圧討論会, 2015. 11. 10-12, (JMS アステールプラザ (広島市))
- ⑩ 宗像孝司, 長壁豊隆, 金子耕士, 大原高志, 茂吉武人, 中尾朗子, “単結晶中性子回折計 SENJU におけるハイブリッドアンビルセルを用いた圧力下磁気反射測定”, 第 56 回高圧討論会, 2015. 11. 10-12, (JMS アステールプラザ (広島市))
- ⑪ 寺田典樹, D.D. Khalyavin, P. Manuel, 長壁豊隆, 吉川明子, 北澤英明, “高圧下中性子回折による  $TbMnO_3$  の圧力磁場誘起巨大強誘電相の磁気秩序の解明”, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 2015. 9. 16-19 (関西大学)
- ⑫ 長壁豊隆, 加藤義博, 本元悟, 桑原慶太郎, “高圧力下における単結晶中性子回折と電気抵抗の同時測定を目指した技術開発”, 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015. 3. 21-24 (早稲田大学)
- ⑬ 長壁豊隆, 加藤義博, 桑原慶太郎, “陽極酸化皮膜を用いたガスケット絶縁技術の開発”, 第 55 回高圧討論会, 2014. 11. 22-24 (徳島大学)
- ⑭ K. Munakata, A. Nakao, T. Osakabe, *et al.*, “Development of high-pressure sample environment for single crystal neutron diffractometer SENJU at J-PARC MLF”, 8th International Workshop on Sample Environment at Neutron Scattering Facilities, 2014. 10. 12-16, (Montreal, Canada)
- ⑮ K. Munakata, A. Nakao, T. Osakabe, *et al.*, “High-pressure sample environments of single crystal neutron diffractometer SENJU at J-PARC”, 23rd Congress and general assembly of the International Union of Crystallography, 2014. 8. 5-12, (Oxfordshire, UK)
- ⑯ N. Terada, D.D. Khalyavin, P. Manuel, T. Osakabe *et al.*, “Pressure-induced magnetic phase transitions in a multiferroic delafossite  $CuFeO_2$  as observed by high-pressure neutron diffraction”, International Conference on Highly Frustrated Magnetism 2014, 2014. 7. 7-14 (Cambridge, UK)

[その他]

- ① 本元悟, 充填スクッテルダイト  $PrFe_4P_{12}$  の高圧下での磁性と伝導, 茨城大学理工学研究科, 平成 28 年度修士学位論文

6. 研究組織

(1) 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  
 構・原子力科学研究部門 物質科学研究センター・研究主幹  
 研究者番号: 80354900

(2) 連携研究者

宗像 孝司 (MUNAKATA, Kouji)  
 一般財団法人総合科学研究機構・中性子科学センター・研究開発部・副主任技師  
 研究者番号: 00363408