

物構研におけるマルチプローブ利用研究のすすめ

～放射光、低速陽電子、中性子、ミュオンを使って新しい世界を見てみよう～

前号から始まった「物構研におけるマルチプローブ利用研究の進め」。放射光と他の量子ビームとの違いや、各ビームラインの紹介、利用の手引きをご紹介した前号から一歩進み、今号からは各ビームラインを使用して得られた研究成果について、2つのビームラインごとにご紹介していきます。具体的な研究プランを描く際に参考になれば幸いです。

研究成果 1 BL08: 粉末中性子回折装置を利用して

Pb を添加した $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ の欠陥構造と酸化物イオン伝導特性

高井茂臣^{1,2}, 江坂享男², 神山崇³

¹京都大学大学院エネルギー科学研究科, ²鳥取大学大学院工学研究科,

³高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所

Defect Structure and Oxide-Ion Conduction Properties of Pb-Substituted $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Shigeomi TAKAI^{1,2}, Takao ESAKA², Takashi KAMIYAMA³

¹Graduate School of Energy Science, Kyoto University, ²Graduate School of Engineering, Tottori University,

³Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization

Abstract

$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ の La の一部を Pb で置換した $\text{La}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ 系の相転移挙動と電気伝導率は、Bi で置換した $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ 系と類似した傾向であったが、詳しく見ると低温において前者の導電率は後者よりも僅かに高い値を示した。TOF 中性子回折の結果、2 価の Pb を置換したことによる酸素の欠損は、占有率の低い O3 サイトではなく、比較的占有率の高い O2 サイトで生じることがわかった。オーダリングに大きく関与する O3 サイトの占有率に変化が無い場合相転移挙動には変化が少なく、より占有率の高い O2 サイトが欠損するため低温領域でイオン伝導率の向上を引き起こすと考えられた。

1. $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 系酸化物イオン伝導体と研究の背景

酸化物イオン伝導体は、固体酸化物燃料電池 (SOFC) やガスセンサーの電解質への応用といった実用的観点からばかりでなく、構造欠陥とイオン伝導の関係に着目した固体化学の観点からも精力的に研究が行われている。実用材料では安定化ジルコニアや LaGaO_3 を母体とした酸化物イオン伝導体などが SOFC の電解質用に供されており、その他にもアパタイト型構造 [1] やブラウンミラライト型構造 [2] をもつ酸化物イオン伝導体など多くの系が近年見いだされ、様々な観点から研究が進められている。 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ もその一つで、2000 年に Laccore ら [3,4] によって高い酸化物イオン伝導性が報告されて以来、多くの研究者の注目を集めてきた。

$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ の高温立方晶相 (β 相; Fig. 1) は 720°C でも 0.03 Scm^{-1} といった高い酸化物イオン伝導性を示すが、 $560^\circ\text{C} \sim 580^\circ\text{C}$ で低温相 (α 相) に相転移してイオン伝導率も 1 桁以上低下する。この相転移は基本的に酸化物イオンのオーダリングと格子歪みで特徴付けられ、2つの相の X線回折パターンもきわめて類似している。電子線回折パターンから低温相は単位胞を $2 \times 3 \times 4$ 倍にする超格子構造をとるとされているが、単位胞も大きく対称性も低い (空間群 $P2_1$) ため 312 個の独立な原子位置まで決定した

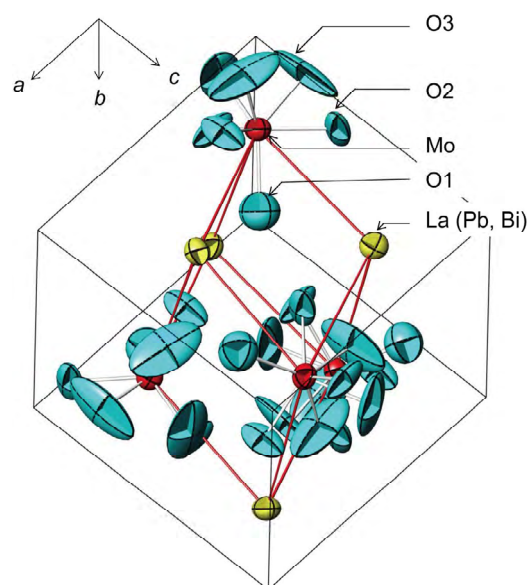


Figure 1 Structure of the β -phase of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Red, yellow and blue ellipsoids corresponds to Mo, La (Pb, Bi) and O ions, respectively.

のは Evans らによる単結晶構造解析 [5] の結果のみである。一方 560°C 以下でもイオン伝導体として使用するために、La や Mo のサイトに様々なイオンを導入し高温相を安定

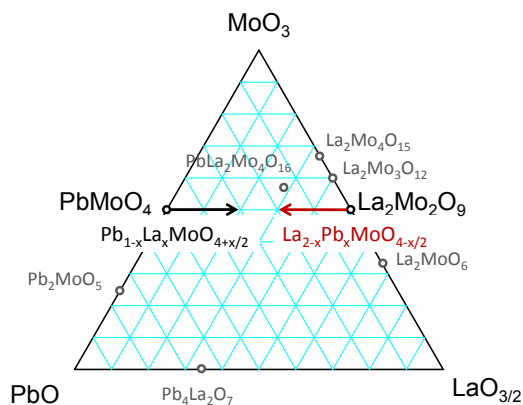


Figure 2 Phase diagram of PbO-MoO₃-LaO_{3/2} system.

化する試みがなされてきた。例えば、Laの一部をアルカリ土類金属やBiなどで数%置換して高温相を安定化できることが報告されている [6,7] が、多くの場合異種イオンのドープとともにイオン伝導率は少しずつ低下する傾向を示している。

我々が表題の系に興味を持ったのは、単純にLaの一部をPbで置換したLa_{2-x}Pb_xMo₂O_{9-x/2}系の報告が無かったからという訳ではなく、これまで研究を行ってきた格子間酸化物イオンがイオン伝導に寄与するPbWO₄ [8-10] やPbMoO₄ [11] を母体とした酸化物イオン伝導体と、PbやLaのドープの方向がちょうど反対方向になるためである (Fig. 2)。PbWO₄ やPbMoO₄ では2個のPbの一部を3個のLaで置換すると、Pb_{1-x}La_xWO_{4+x/2} やPb_{1-x}La_xMoO_{4+x/2} の組成式通り格子間酸化物イオンを形成し、高温で高い酸化物イオン伝導が発現する。とくに3個イオンのドーパントの中でもLaで置換した場合には固溶領域も広くイオン伝導率も高いことから、PbO-LaO_{3/2}-WO₃の3元系は酸化物イオン伝導体として適しているのではないかと期待できる。またLa₂Mo₂O₉を母体とした系の中でも比較的初期の段階から研究が行われてきたBiを置換したLa_{2-x}Pb_xMo₂O₉と比較すると、PbとBiは化学的性質が類似している個数のみ異なることができるため、ドーパントの個数の違いによる周囲のイオンへの影響や電気的中性条件のために導入される酸化物イオン空孔の影響を直接議論できると予想される。さらに560~580°Cで生じるα-β相転移は酸化物イオンのオーダリングが主要な原因であることから、ドーパントの個数の違いは相転移挙動にも何らかの影響を及ぼすのではないかと考えられる。

本稿では、このような背景の元で最近行ったLa_{2-x}Pb_xMo₂O_{9-x/2}系の電気化学的性質と欠陥構造に関する研究 [12] を紹介する。本研究で議論する系のようにLaやMo、Pb、Biといった重いカチオンで構成されている物質中の酸化物イオンの欠陥構造の相違を議論するには、中性子をプローブとした実験が適している。これについては世界最高の分解能 ($\Delta d/d = 0.035\%$) を誇るJ-PARCのSuperHRPDが稼働するようになり、酸化物イオンに関するより詳細な構造解析が可能となった。

2. 固溶相の形成と電気化学的性質

試料はLa₂O₃、MoO₃およびPbOを出発物質として通常の固相反応法で合成した。Fig. 3にLa_{2-x}Pb_xMo₂O_{9-x/2}の粉末X線回折パターンを示す。(a)は固溶領域全体で、(b)は高温相の安定化領域のものである。Fig. 3(a)のように、 $x = 0.7$ でPbLa₂Mo₄O₁₆が出現するまでの比較的広い範囲で固溶相を形成した。またFig. 3(b)で見られるように高温相と低温相の回折パターンは類似しているが、右側の拡大図の321ピークの形状に注目すると、Pbの添加量が少ない領域ではいくつかのピークが重なっていたものが、 $x = 0.05$ 付近から $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ のみからなる単一のピークとなり立方晶の単一相が得られたことがわかる。熱分析ではより明瞭に相転移の挙動を観測できる。Fig. 4に昇温方向で測定したDSCの結果を示す。高温で焼成した試料では高温相が過冷却する可能性があるため、準安定相を完全に安定相に相変化する目的で450~500°Cで10時間~100時間アニールした試料を使用した。La₂Mo₂O₉では560°C付近にα-β相転移による大きな吸熱が観測されるが、Pbの置換に伴って熱異常は減少し、 $x = 0.05$ で完全に消失した。しかし実際には後述のように $x = 0.05$ では僅かに低温相が残存し、立方晶の単一相が得られるのは $x \geq 0.06$ である。

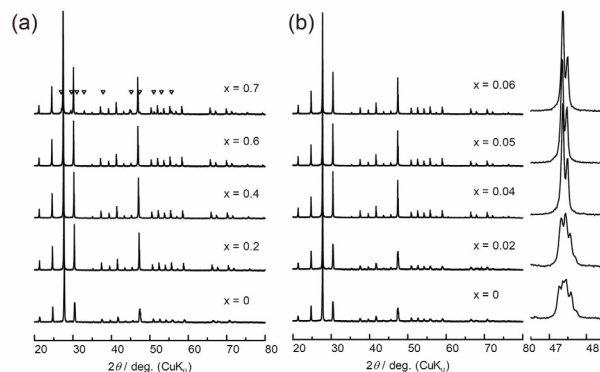


Figure 3 X-ray diffraction patterns of La_{2-x}Pb_xMo₂O_{9-x/2} for (a) $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$ and 0.7 , and (b) $x = 0, 0.02, 0.04, 0.05$ and 0.06 .

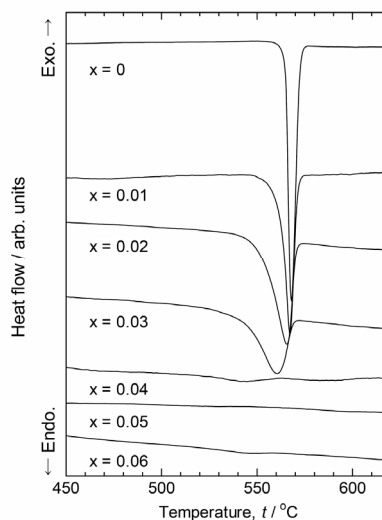


Figure 4 DSC traces of La_{2-x}Pb_xMo₂O_{9-x/2} measured in the heating direction.

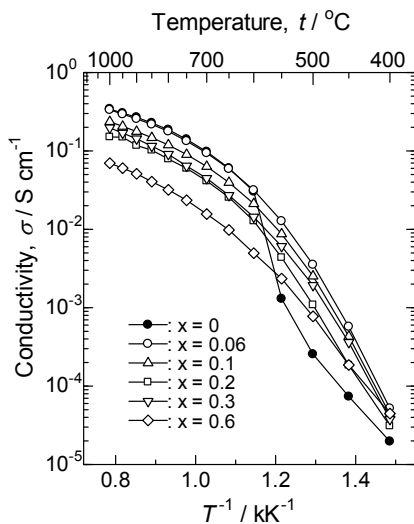


Figure 5 Arrhenius plots of conductivity for $\text{La}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-x/2}$ measured in the heating direction.

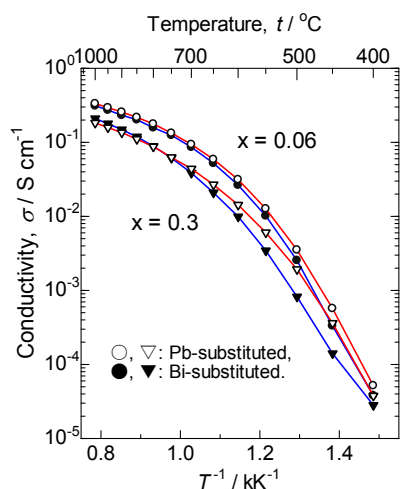


Figure 6 Comparatively represented Arrhenius plot of the conductivity for $\text{La}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-x/2}$ and $\text{La}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Fig. 5 に $\text{La}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-x/2}$ の電気伝導率のアレニウスプロットを示す。●で示した $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ では相転移点で導電率のジャンプが観測されるが、Pb を $x = 0.06$ だけ添加するとジャンプは消失し、スムーズな曲線となる。この結果は熱分析と整合性を示し、3% の Pb の添加で高温相が安定化することを支持している。しかし Pb をさらに添加しても、導電率は次第に低下するだけであった。また、試料を電解質としてアノードとカソードにそれぞれ空気と酸素を用いた酸素ガス燃料電池を作製し、その起電力を測定したところ、 600°C 以上では全ての試料で Nernst の式から求めた計算値にほぼ一致した。さらにこの濃淡電池から電流も定常的に取り出せたことから、酸化物イオン輸率が 1 の酸化物イオン伝導体であることがわかった。

これらの結果は、高温相を安定化できる組成範囲を含めて Bi で置換した $\text{La}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-x/2}$ 系と基本的に一致した。それでもイオン伝導率について Bi で置換した系と詳細に比較すると、Fig. 6 のように高温では両者は一致するものの、低温では $\text{La}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-x/2}$ 系がやや高い値を示した。

3. 中性子回折による構造解析と酸化物イオンの欠陥

$\text{La}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-x/2}$ 系の相転移挙動や電気化学的性質は $\text{La}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-x/2}$ 系と極めて類似したものであったが、ドーパントの価数の違いが相転移挙動に鈍感である理由、さらに僅かではあるが低温でイオン伝導率に差異が生じた原因について構造の観点から考察することにした。 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ の高温相の構造モデルは Fig. 1 に示したが、このうち La および Mo サイトは全て占有されており、酸化物イオンサイトについては O1 サイトのみ占有率が 1 で、O2 および O3 サイトは部分的に欠損している。とくに O3 サイトの占有率は半分以下である。非等方性温度因子の方向、原子間距離さらにはシミュレーションから、低温では O2 および O3 間の拡散が主要な導電パスであり、高温では O1 サイトも伝導に関与すると考えられている。導入した Pb や Bi は La サイトを占めるものと仮定して解析を進めることにした。

Fig. 7 に室温で測定した $\text{La}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-x/2}$ ($x = 0.06$) の TOF 中性子回折パターンと Rietveld フィットの結果を例として示した。上記モデルで精密化したところ、 $R_{wp} = 5.1\%$ で残差も少なく十分な精度で解析ができた。立方晶領域の他の組成でも良いフィットが得られたが、 $x = 0.05$ では、プロファイルパラメータが妥当な範囲内で精密化できなかったため、実際にはオーダーリングがわずかに生じていると思われる。一方低温相は、前述のように単位胞が大きく独立原子数が多いため、引き続き解析中である。このため本稿では立方晶で固溶した領域が議論の対象とな

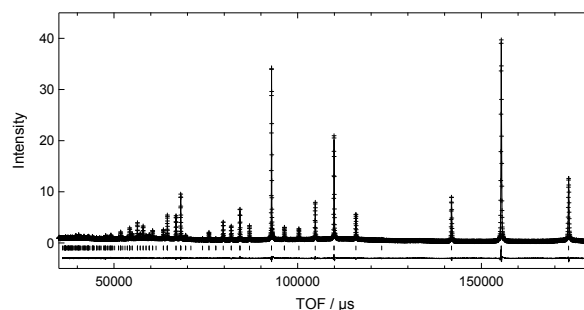


Figure 7 Measured (+) and fitted (line) neutron diffraction patterns of $\text{La}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-x/2}$ ($x = 0.06$) accompanied by the difference (below line).

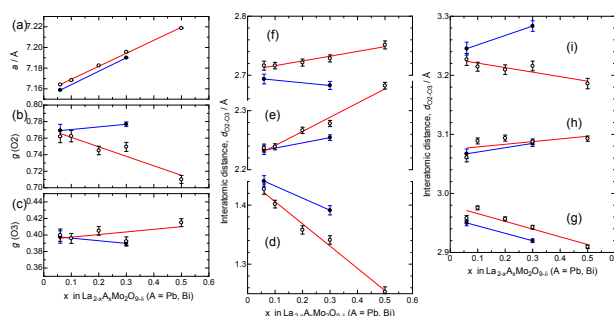


Figure 8 (a) Lattice parameter, occupation factors of (b) O2 and (c) O3 sites, and (d) – (i) interatomic distances between O2 and O3 sites for $\text{La}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-x/2}$ (○) and $\text{La}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ (●).

る。格子定数と O2 サイト O3 サイトの占有率の組成依存性を Fig. 8 (a) – (c) に示す。La_{2-x}Pb_xMo₂O_{9-x/2}系ではドーブに伴い O2 の占有率は低下したが、La_{2-x}Pb_xMo₂O₉系では顕著な変化は無かった。一方 O3 サイトでは La_{2-x}Pb_xMo₂O_{9-x/2}系でも La_{2-x}Pb_xMo₂O₉系でもほとんど差異が無かった。したがって Pb で置換した系では占有率の比較的高い O2 サイトに優先的に空孔が生成するため、O2 – O3 間の酸化物イオンのジャンプに関しては有利で、Fig. 6 のように低温領域でわずかに高いイオン伝導率を示したと思われる。一方高温では高速でイオンが動いているために、室温での O2 サイトの欠損はそれほど大きく影響を受けず、イオン伝導率は Bi で置換した系とほぼ一致すると考えられる。逆に α-β 相転移に着目すると、酸素のオーダリングが大きく寄与するのは欠損量の多い O3 サイトであるため、La_{2-x}Pb_xMo₂O_{9-x/2}系でも La_{2-x}Pb_xMo₂O₉系でも相転移挙動にそれほど大きな相違が無いのかも知れない。

最後に原子間距離を比べた結果を示す。Fig. 8(d) – (i) は 6 種類の O2 – O3 原子間距離である。最隣接の組み合わせの (d) に着目すると、Pb で置換した系は Bi で置換した系に比べて短い傾向を示す。イオン伝導に最も顕著に影響を及ぼすのは最隣接イオン間距離であるので、このことも Pb で置換した系が低温でイオン伝導率が僅かに高くなる原因となっていると考えられる。

4. おわりに

今回は室温で高精度の中性子回折実験を行うことにより、欠陥構造と酸化物イオン伝導、ならびに相転移挙動の微妙な関係を説明することができた。精度の高い欠陥構造の解析結果を組成の関数として表すと、イオン伝導や相転移に関する本質が見えてくる。空孔がイオン伝導を担っている場合でもある程度新たな知見が得られるが、格子間サイト（占有率が数%程度）のイオンが伝導に寄与する系では、このような手法はきわめて強力な手段になると期待できる。また、温度を変化させることによっても別の側面が見えてくるのでは無いかと思われる。

構造解析や熱分析（熱測定）、インピーダンス測定は、イオン伝導体などを対象とした固体化学のベーシックな手法であるが、それぞれ精度を上げればこれまで見えなかったものが少しずつ見えるようになってくるということをしつぱし体験する。このまま少しずつの進展が続くことになるかも知れないが、いずれ予想もしなかった大きな展開が生まれるのではないかと密かに期待している。

引用文献

- [1] S. Nakayama, M. Sakamoto, J. Eur. Ceram. Soc., **18**, 1413 (1998).
- [2] J.B. Goodenough, J.E. Ruiz-Diaz, Y.S. Zhen, Solid State Ionics, **44**, 21 (1990).
- [3] P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux, Y. Laligant, Nature, **404**, 6780 (2000).
- [4] F. Goutenoire, O. Isnard, R. Retoux, P. Lacorre, Chem.

Mater. **12**, 2575 (2000).

- [5] I. Evans, J. Howard, J. Evans, Chem. Mater. **17**, 4074 (2005).
- [6] F. Goutenoire, O. Isnard, E. Suard, O. Bohnke, Y. Laligant, R. Retoux, P. Lacorre, J. Mater. Chem. **11**, 119 (2001).
- [7] X.P. Wang, Z.J. Cheng, Q.F. Fang, Solid State Ionics **176**, 761 (2005).
- [8] T. Esaka, T. Minaai, H. Iwahara, Denki Kagaku **59**, 343 (1991).
- [9] T. Esaka, T. Minaai, H. Iwahara, Solid State Ionics **57**, 319 (1992).
- [10] S. Takai, S. Touda, K. Oikawa, K. Mori, S. Torii, T. Kamiyama, T. Esaka, Solid State Ionics **148**, 123 (2002).
- [11] S. Takai, M. Satou, T. Yoshida, N. Chikashige, T. Kita, T. Esaka, Electrochemistry **79**, 696 (2011).
- [12] S. Takai, Y. Doi, S. Torii, J. Zhang, T.Y.S.P. Putra, P. Miao, T. Kamiyama, T. Esaka, Solid State Ionics, **238**, 36 (2013).

著者紹介

高井茂臣 Shigeomi TAKAI

京都大学大学院 エネルギー科学研究科 准教授

〒 606-8501 京都市左京区吉田本町

TEL & FAX: 075-712-1768

e-mail: stakai@energy.kyoto-u.ac.jp

略歴：1993 年東京工業大学大学院総合理工学研究科博士後期課程中退、鳥取大学工学部助手、2013 年京都大学大学院エネルギー科学研究科准教授。博士（工学）。

最近の研究：イオン伝導体の合成と解析。

江坂享男 Takao ESAKA

鳥取大学大学院 工学研究科 教授

〒 680-8552 鳥取市湖山町南 4-101

TEL & FAX: 0857-31-5264

e-mail: tko_esaka@chem.tottori-u.ac.jp

略歴：1977 年名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程修了、1989 年鳥取大学工学部教授。工学博士（名古屋大学）。

最近の研究：新しいイオン伝導体の合成と応用、エネルギーの電気化学的変換と貯蔵。

神山崇 Takashi KAMIYAMA

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

中性子科学研究系 教授

〒 319-1106 茨城県那珂郡東海村大字白方 203 番地 1

TEL: 029-284-4080, FAX: 029-284-4878

e-mail: takashi.kamiyama@kek.jp

略歴：1987 年東北大学大学院理学研究科博士課程後期修了、2005 年高エネルギー加速器研究機構教授。理学博士（東北大学）。

最近の研究：中性子回折法の開発と物質構造科学への応用。

パルス中性子による中性子ブリルアン散乱実験

伊藤晋一¹, 遠藤康夫^{1,2,3}, 横尾哲也¹, 川名大地⁴, 金子良夫³, 十倉好紀^{3,5}, 藤田全基²¹物質構造科学研究所, ²東北大学金属材料研究所, ³理化学研究所創発物性科学研究センター, ⁴東京大学物性研究所, ⁵東京大学大学院工学研究科

Neutron Brillouin Scattering Experiments with Pulsed Neutrons

Shinichi ITOH¹, Yasuo ENDOH^{1,2,3}, Tetsuya YOKOO¹, Daichi KAWANA⁴, Yoshio KANEKO³,
Yoshinori TOKURA^{3,5}, and Masaki FUJITA²¹Institute of Materials Structure Science, ²Institute for Materials Research, Tohoku University,
³RIKEN Center for Emergent Matter of Science (CEMS), ⁴The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo,
⁵Department of Applied Physics, The University of Tokyo

Abstract

大強度陽子加速器施設 J-PARC のパルス中性子源に設置された高分解能チョッパー分光器 HRC を用いて、中性子ブリルアン散乱実験が可能であることを示した。この実験方法により、粉末試料の強磁性体 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 及び SrRuO_3 のスピン波の測定を行ない、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ の分散関係は、単結晶試料を用いてなされた結果に一致することを示した。また SrRuO_3 のスピン波分散関係にはエネルギーギャップがあることを明らかにした。

1. はじめに

固体物理学, とりわけ磁性を議論する研究分野において、交換相互作用等の微視的相互作用を実験的に決定するためには、非弾性中性子散乱実験が不可欠である。非弾性中性子散乱実験は、磁気励起や格子振動等を逆格子空間上で測定するものであるが、そのためには、従来から、大型の単結晶試料が必要とされてきた。近年の目覚ましい固体物理学の発展にともなって、数多くの物質が合成されてきたが、必ずしも大型の単結晶試料が合成されるわけではなく、その場合は、粉末試料や多結晶試料を用いて研究をすすめるを得ない。中性子ブリルアン散乱実験は、中性子散乱により前方散乱近傍での励起を観測するものであり、粉末試料の強磁性体のスピン波の測定に期待される実験方法である。中性子ブリルアン散乱実験の原理は新しいものではないが [1-3], これまで、熱中性子源で比較的低エネルギーの中性子を用いた方法により、アクセスできるエネルギー運動量空間が限られていた。近年、パルス中性子源や定常中性子源でもエネルギーの高い中性子が利用できるようになったことにより、アクセスできるエネルギー運動量空間が拡大しつつある。中性子ブリルアン散乱実験を実現させる努力は、最近ではロスアラモス国立研究所のパルス中性子施設 LANSCE に設置された Pharos 分光器 [4], 及び、ラウエランジュバン研究所 (ILL) の定常中性子源に設置された BRISP 分光器 [5] などで行なわれてきた。我々は、大強度陽子加速器施設 (J-PARC) の物質・生命科学施設 (MLF) に設置された高分解能チョッパー分光器 (HRC) [6,7] において、同様の努力を行なった [8]。

粉末試料からの散乱強度は、動的構造因子の粉末平均により、散乱ベクトル Q が増加すると、急激に減衰す

る。すなわち、粉末強磁性体のスピン波の散乱強度は、(000) 近傍の前方にのみ、散乱強度がある。この Q 領域で数 meV の励起を観測するためには、中性子分光の運動力学的制限により、サブ eV 領域の入射中性子エネルギー (E_i) を用い、散乱角 (ϕ) が 1° 程度の低角領域で、高いエネルギー分解能 ($\Delta E/E_i$) で中性子非弾性散乱を観測する必要がある。我々は HRC を用いて、粉末試料の強磁性体、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (キュリー温度: $T_c=316$ K) [9,10] 及び SrRuO_3 ($T_c=165$ K) [11] のスピン波励起を明瞭に観測することに成功した。どちらの系もわずかに変形した立方晶のペロブスカイト構造を持つ。前者は、巨大磁気抵抗効果を示す典型的な物質であり、そのスピン波は、単結晶試料を用いてよく調べられている [9,10]。後者は、スピン軌道相互作用の結果、異常ホール効果を示す物質として近年注目されているが [12], 中性子非弾性散乱実験に必要な大型の単結晶試料は合成されていない。以下、HRC においてなされた、粉末試料による $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ と SrRuO_3 のスピン波の観測について紹介する。

2. HRC における中性子ブリルアン散乱実験

HRC では、パルス中性子源から供給される白色中性子を、フェルミチョッパーと呼ばれるデバイスで単色化し、実験試料に入射する。フェルミチョッパーは中性子発生周期に同期して回転するスリットであり、スリットが中性子ビームラインに平行になるタイミングで、中性子を実験試料に供給する。試料から散乱した中性子は、散乱角 ϕ に置かれた検出器で検出され、飛行時間 TOF を解析することにより、エネルギー遷移 (E) を決定する。検出器は、一次元位置敏感型検出器 (PSD, position sensitive detector) を

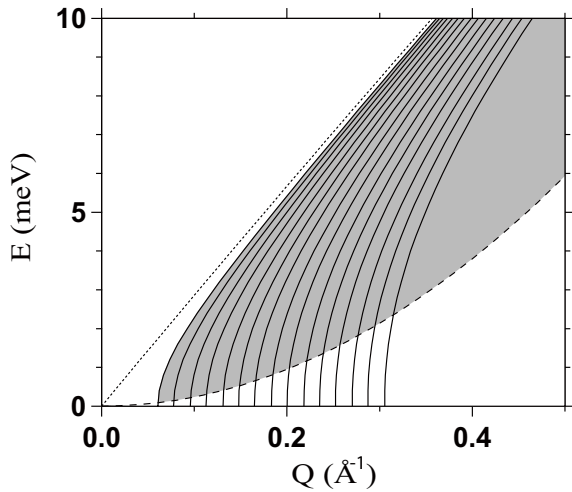


Figure 1 Scan loci with $E_i = 102$ meV at centers of PSDs, which are located at scattering angles ϕ from 0.5 to 2.8° (from left to right) in steps of 0.15° , used in present experiment on HRC. The dotted line indicates the scan locus for $\phi = 0^\circ$, which is the kinematical limit with $E_i = 102$ meV. The (Q, E) region above the dashed line (higher transfer energies) can never be accessed by a spectrometer with the lowest scattering angle of $\phi = 5^\circ$. The gray area is accessible in the present experiments on the HRC, and the area can be extended to the higher-energy region using a higher E_i

その長軸を鉛直に並べて二次元的に配置したものである。HRCでは、中性子ブリルアン散乱実験のために、PSDの中央（長軸の中心）が水平面に $\phi = 0.5 - 2.8^\circ$ の散乱角範囲で約 1.5° ステップで配置されている小角検出器バンクが設置されている。入射中性子のビーム発散角は実験試料の直前（中性子源側）に設置したコリメーターで制御される。コリメーターは厚さ 0.1 mm のカドミニウム箔のスリットであり、 0.3° のコリメーションのコリメーターを選択することにより、この小角領域でのバックグラウンドノイズが低減され、中性子ブリルアン散乱実験が可能になる。測定は、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ では $T = 6$ K と 245 K とで、 SrRuO_3 は $T = 7$ K で行なった。試料のみを取り去った測定も行なっており、バックグラウンドノイズを評価し、それを差し引いて試料からの散乱強度を求めた。入射中性子エネルギーは $E_i = 102$ meV に選択した。

$E_i = 102$ meV で、低角バンクの各 PSD の中央 ($\phi = 0.5 - 2.8^\circ$) が TOF をスキャンするとき、 (Q, E) 空間上でのスキャンローカスを Fig. 1 に示す。散乱角 ϕ の検出器要素は (Q, E) 空間上を次式に従ってスキャンする。

$$\frac{\hbar^2 Q^2}{2m} = 2E_i - E - 2\sqrt{E_i(E_i - E)} \cos \phi \quad (1)$$

ここで、 \hbar はプランク定数を 2π で割ったもの、 m は中性子の質量である。中性子ブリルアン散乱実験のためには、低角に検出器を配置することが本質的である。例えば、Fig. 1 の破線は、 $\phi = 5^\circ$ の検出器の E_i に関するスキャンローカスの包絡線 $E = (\hbar^2 Q^2 / 2m) / \sin \phi$ であり、最低散乱角が 5° の分光器は、 E_i をどの値に選んでもこの破線より上の

領域にアクセスすることはできない。すなわち、中性子ブリルアン散乱実験は、標準的な中性子分光器では不可能である。エネルギー分解能は弾性散乱のエネルギー幅を測定して $\Delta E = 2.0$ meV（半値全幅 FWHM）と決定した。すなわち、HRCでは、 $\Delta E/E_i = 2\%$ の高分解能を、非結合型減速材（高分解能型中性子源）からのシャープな中性子パルスを用いることによって達成できた。また、 Q 分解能は、Fig. 2 でのデータに対しては、 $\Delta Q = 0.12 \text{ \AA}^{-1}$ （FWHM）と計算される [8]。

Fig. 2 に、各散乱角 ϕ に対して (1) 式で定義されるスキャンローカスに沿って測定された $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ のエネルギースペクトルを示す。バックグラウンドを差し引いたものである。それぞれのスペクトルは次式でよくフィットできる。

$$I(E) = AF(Q)^2 \left[(n+1) \exp\left(-4 \ln 2 \frac{(E - E_p)^2}{W^2}\right) + n \exp\left(-4 \ln 2 \frac{(E + E_p)^2}{W^2}\right) \right] + B \exp\left(-4 \ln 2 \frac{E^2}{\Delta E^2}\right) \quad (2)$$

パラメーターは A , E_p , B である。温度因子は $n+1 = [1 - \exp(-E_p/k_B T)]^{-1}$ で与えられ、 k_B はボルツマン定数である。 $F(Q)$ は磁気形状因子である。(2) 式第 1 項はピーク位置 E_p のスピン波成分であり、第 2 項はエネルギー分解能幅 ΔE を持つ弾性散乱成分である。スピン波成分のエネルギー幅 W は、(1) 式のスキャンローカスとスピン波の分散関係 $E = E_p(Q)$ との関係も考慮した装置分解能から見積もられるエネルギー幅である [8,13]。フィッティングでは、この W の計算値を用い、得られたスピン波のピーク位置 $E_p(Q)$ を

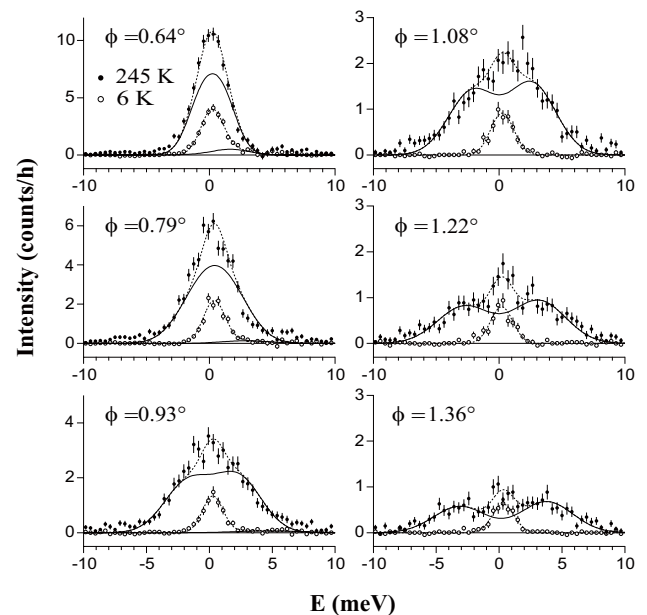


Figure 2 Energy spectra for $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ at $T = 6$ and 245 K observed on the scan loci at ϕ . The vertical bars represent statistical errors. The dashed lines are fitted curves to the observed spectra, and the solid lines are spin wave components (see text).

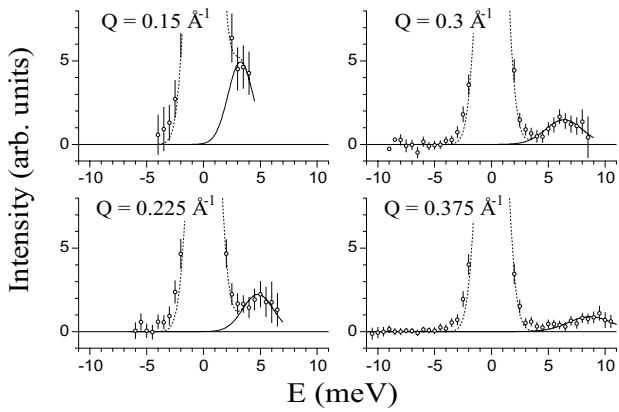


Figure 3 Energy spectra for SrRuO₃ at $T = 7$ K obtained using a constant- Q cut, which are integrated intensities within range of $Q \pm \delta Q$ with $\delta Q = 0.025 \text{ \AA}^{-1}$ of intensity map in (Q, E) space. The vertical bars represent statistical errors. The dashed lines are curves fitted to the observed spectra, and the solid lines are spin-wave components (see text).

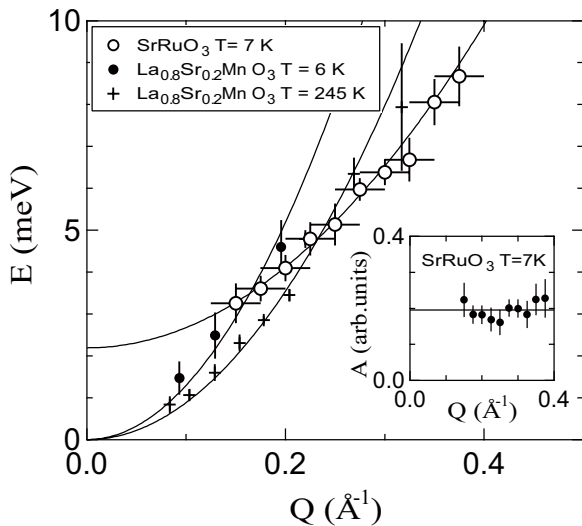


Figure 4 Spin-wave dispersion curves for SrRuO₃ and La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃. The vertical and horizontal bars represent statistical errors (standard deviations) and δQ , respectively. The solid lines are fitted dispersion curves. The inset shows the Q dependence of the intensity parameter A for SrRuO₃.

Fig. 4 に示す。スピン波成分の強度を表わすパラメーター A は Fig. 2 における単位で、例えば $\phi = 0.79^\circ$ で、 $T = 6$ K と 245 K とでそれぞれ $A = 0.13 \pm 0.05$, 0.12 ± 0.02 と得られた。すなわち、 $T = 6$ K と 245 K との間の強度の差は温度因子で説明できる。また、 A は Q に依存しないことも解析で得られている。スピン波の積分強度は AW に比例し、 W は分解能体積に比例する。したがって、分解能体積あたりのスピン波の積分強度は Q に依存しない。このことは、等方的な分散関係を示す強磁性スピン波の動的構造因子の粉末平均に一致する。観測されたスピン波強度の Q 依存性は温度因子と磁気形状因子とでよく説明できる。

Fig. 2 では、PSD の水平面上の部分（水平面から ± 46 mm の範囲）のみを用いてエネルギースペクトルを作っ

たが、PSD の長さ方向に沿った任意の位置で検出された中性子に対してそれぞれ Q 値が与えられるので、PSD で覆われる二次元面の全体を用いて、与えられた δQ に対して $Q \pm \delta Q$ にある全ての Q をリング状に集めて、 (Q, E) 空間上の強度マップを作ることができる。Fig. 3 は、SrRuO₃ について、 (Q, E) 空間上の強度マップを作ったもので、それぞれのエネルギースペクトルは、 $\delta Q = 0.025 \text{ \AA}^{-1}$ にとったときのコンスタント Q カットである。それぞれのスペクトルは計算値 W を用いて、(2) 式でよくフィットできた。Fig. 4 の挿入図に示すように、得られた A は Q によらず一定であった。すなわち、観測されたスピン波強度は、等方的分散関係を持つ強磁性スピン波に対するものとコンシステントである。得られたスピン波のピーク位置 E_p を Fig. 4 に示す。Fig. 3 のフィッティングにおいて、データの統計精度からくる E_p の誤差は $\delta E_p = 0.3 - 0.7$ meV であり、 $E_p \pm \delta E_p$ を Fig. 4 に示した。 δE_p に対応する Q の誤差は、 $\delta E_p / (dE_p/dQ)$ から、 $0.02 - 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ と見積もられ、これらは δQ に一致する。また、 $2\delta Q$ も δE_p も分解能 ΔQ , ΔE の半分程度である。従って、 δQ は δE_p に適合した大きさである。La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ に対しても、コンスタント Q カットのエネルギースペクトルを作って同様に解析し、上述の散乱角 ϕ に対するスキャンローカス上のスペクトルの解析と一致する結果を得た。

La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ のスピン波の分散関係はギャップのない Q の二次式 $E_p(Q) = DQ^2$ でよくフィットでき、 $T = 6$ K と 245 K に対して、それぞれ、 $D = 130 \pm 4 \text{ meV\AA}^2$ と $88 \pm 2 \text{ meV\AA}^2$ を得た。La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ の結晶試料を用いたスピン波の測定はすでに報告されていて、適当な逆格子点からギャップのない Q の二次式でフィットして、 $T = 14$ K と 250 K に対して、それぞれ、 $D = 131 \text{ meV\AA}^2$ [10] と 89 meV\AA^2 [9] が得られている。単結晶を用いた $T = 14$ K での測定では、適当な逆格子点から $Q < 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ の領域では、[001] 方向も [111] 方向も、 $D = 131 \text{ meV\AA}^2$ を用いて $E_p(Q) = DQ^2$ でフィットされる [10]。今回我々が粉末試料を用いて得られた分散関係は、これらの単結晶試料を用いて得られた結果によく一致する。

SrRuO₃ の $T = 7$ K でのスピン波の分散関係は、 Q の二次式にギャップエネルギーを加えて、 $E_p(Q) = E_0 + DQ^2$ でフィットでき、 $E_0 = 2.2 \pm 0.3 \text{ meV}$ と $D = 48 \pm 5 \text{ meV\AA}^2$ を得た。このとき、Fig. 4 の $Q = 0.15 - 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ のデータを用いた。上述のように、La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ のスピン波の分散関係は、小さい Q 範囲では、方向によらず同じ D を用いて $E_p(Q) = DQ^2$ で表わされるが、 Q が大きくなりゾーン境界に近づくと、それぞれの方向で分散関係は互いにシフトする。すなわち、 $Q = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ を超えると、[001] 方向は、[111] 方向よりもエネルギーが下がる。SrRuO₃ も La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ も、同程度の大きさの格子定数を持ち、ほぼ立方晶であることから、この実験事実が SrRuO₃ でも成り立つと仮定して、 $Q \leq 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ のデータを用いて $E_p(Q)$ の決定を試みた。このことは、厳密には将来 SrRuO₃ の大型の単結晶試料が合成されたときに証明されるべきである。

平均場近似ではキュリー温度は $T_c = 2zS(S+1)J/3$ で表わされる。ここで、 J は交換相互作用定数、 S は磁性原子のスピ量子数、 $z = 6$ は単純立方格子での最近接磁性原子数である。強磁性ハイゼンベルグ系に対する線形スピン波理論では、スティッフネス定数は $D = 2SJ a^2$ で与えられ、 a は最近接磁性原子間距離である。今回の実験で得られた SrRuO₃ の D 値から計算されるキュリー温度は $T_c = 148 \pm 13$ K である。 D 値と実際の T_c との関係は長く議論のあるところだが [14]、今回の結果もこの議論に知見を加えるものである。高対称性の結晶構造をもつ強磁性体のスピン波分散関係はギャップレスであり、実際 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ ではギャップレスである。これに比べて SrRuO₃ は異常に大きいスピンギャップを示すことが明らかになった。 $E_0 = g\mu_B SH_A$ (μ_B はボーア磁子) と $g = 2$ とを仮定すると、得られた E_0 から異方性磁場は $H_A = 20 \pm 3$ T と見積もることができる。SrRuO₃ の薄膜を用いた磁気結晶異方性 [15] や強磁性共鳴 [16] の研究から、それぞれ、 $H_A = 12$ T ($T = 10$ K) や $H_A = 7.2$ T ($T = 5$ K) の値が得られている。異方性の起源については長く議論のあるところである [17]。SrRuO₃ では異常ホール効果が観測されていて、理論的には Ru の 4d 軌道に働くスピン軌道相互作用で理解され、その結果、磁気単極子のシナリオも予想されている [12]。スピン軌道相互作用はスピンギャップの起源になりうる。

3. おわりに

粉末試料の強磁性体 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 及び SrRuO₃ のスピン波を観測することにより、J-PARC において、パルス中性子を用いて中性子ブリルアン散乱実験が実現できることを示した。短パルスで大強度のパルス中性子源からのサブ eV 中性子を用いたことと、HRC が高分解能かつ低バックグラウンドであることが、その鍵であることを、ここで再び強調したい。またこの実験は、SrRuO₃ のスピン波にスピンギャップがあることを明らかにしたものであり、この系におけるスピン軌道相互作用を示唆するものである。

謝辞

この中性子散乱実験は物質構造科学研究所中性子共同利用実験審査委員会で認められた S 型課題 (2011S01, 2012S01) で実施したものである。この研究は、文部科学省科学研究費補助金基盤研究 (C) 及び挑戦的萌芽研究、科学技術進行機構最先端研究開発支援プログラムの支援を受けた。

引用文献

- [1] L. Passell et al., Phys. Rev. B **14**, 4897 (1976).
- [2] Y. Ishikawa et al., J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 1958 (1981).
- [3] R. A. Robinson, Physica B **156&157**, 557 (1989).
- [4] R. A. Robinson et al., Physica B **241-243**, 161 (1998).
- [5] D. Aisa et al., J. Non-Cryst. Solids **352**, 5130 (2006).
- [6] S. Itoh et al., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **631**, 90 (2011).

- [7] S. Yano et al., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **654**, 421 (2011).
- [8] S. Itoh et al., J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 043001 (2013).
- [9] Y. Endoh and K. Hirota, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 2264 (1997).
- [10] F. Moussa et al., Phys. Rev. B **76**, 064403 (2007).
- [11] for instance, L. Klein et al., Phys. Rev. Lett. **77**, 2774 (1996).
- [12] Z. Fang et al., Science **302**, 92 (2003).
- [13] R. Crevecoeur et al., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **356**, 415 (1995).
- [14] Y. Endoh and P. Böni, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 111002 (2006).
- [15] Y. Kats et al., Phys. Rev. B **71**, 100403 (2005).
- [16] M. C. Langner et al., Phys. Rev. Lett. **102**, 177601 (2009).
- [17] G. Koster et al., Rev. Mod. Phys. **84**, 253 (2012).

著者紹介

伊藤晋一 Shinichi ITOH

物質構造科学研究所 中性子科学研究系 教授

〒305-0801 茨城県つくば市大穂

TEL: 0298-64-5616

FAX: 0298-64-3202

e-mail: shinichi.itoh@kek.jp

略歴: 1990 年東北大学大学院理学研究科修了, 2012 年現職。理学博士。

最近の研究: パルス中性子を用いた強相関電子系のダイナミクスの研究。

遠藤康夫 Yasuo ENDOH

物質構造研究所ダイヤモンドフェロー, 理化学研究所創発

物性科学研究センター嘱託研究員, 東北大学名誉教授

〒305-0801 茨城県つくば市大穂

e-mail: hy_endoh@kcc.zaq.ne.jp

略歴: 1965 年京都大学工学研究科博士課程中退, 1965 年東大物性研究所助手, 1970 年東北大学理学部助教授, 1986 年東北大学理学部教授, 1998 年東北大学金属材料研究所教授, 2003 年東北大学定年退官。理学博士。

横尾哲也 Tetsuya YOKOO

物質構造科学研究所 中性子科学研究系 研究機関講師

〒305-0801 茨城県つくば市大穂

TEL: 0298-79-6191

FAX: 0298-64-3202

e-mail: tetsuya.yokoo@kek.jp

略歴: 2004 年ブルックヘブン国立研究所研究員, COE 研究員, 学術振興会特別研究員を経て, 高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所助手, 2011 年現職。理学博士。

最近の研究: 低次元磁性体や強相関電子系のダイナミクス。趣味: バドミントン, 子育て。

川名大地 Daichi KAWANA

東京大学物性研究所附属中性子科学研究施設 技術職員

〒 319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方白根

TEL: 029-282-6195

FAX: 029-282-8709

e-mail: kawana@issp.u-tokyo.ac.jp

略歴：2007年東京都立大学理学研究科博士課程修了，同年日本原子力研究開発機構博士研究員，2010年高エネルギー加速器研究機構構造物性研究センター研究員，2013年現職。博士（理学）。

最近の研究：JRR-3, J-PARC/MLFでの装置運営と整備，研究支援。

趣味：旅行（温泉，ご当地グルメ），ピアノ演奏。

金子良夫 Yoshio KANEKO

理化学研究所創発物性科学研究センター

e-mail: yskaneko@riken.jp

十倉好紀 Yoshinori TOKURA

東京大学大学院工学研究科，理化学研究所創発物性科学研究センター

e-mail: tokura@ap.t.u-tokyo.ac.jp

藤田全基 Masaki FUJITA

東北大学金属材料研究所 准教授

〒 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

TEL: 022-215-2138

FAX: 022-215-2036

e-mail: fujita@imr.tohoku.ac.jp

略歴：1998年神戸大学大学院自然科学研究科博士課程修了，1998年京都大学化学研究所助手，2003年東北大学金属材料研究所助手，2009年東北大学金属材料研究所准教授。理学博士。

最近の研究：中性子散乱によるイリジウム酸化物の磁気励起の研究。