

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report
課題番号 Project No. 2013PM0003 実験課題名 Title of experiment iMATERIA を用いた機能性材料の結晶構造と物性に 関する研究 実験責任者名 Name of principal investigator 石垣 徹 所属 Affiliation 茨城大学	装置責任者 Name of responsible person 石垣 徹 装置名 Name of Instrument/(BL No.) iMATERIA/(BL20) 実施日 Date of Experiment 2013/4/1-2014/3/31

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.
別紙

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。) Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.
別紙

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

別紙

2.3 クラスレートハイドレートの構造に関する研究

2.3.2 プロパンガスハイドレート

プロパンガスハイドレートは Structure II と呼ばれる構造を取ることが知られており、水分子でできた 12 面体と 16 面体を積み重ねたような、図 2-3-2-1 に示すような結晶構造をとる。12 面体は五角形 12 面、16 面体は五角形 12 面と六角形 4 面からなるかご状の構造である。水分子はその水素結合により、この多角形の頂点に酸素を配置するように形成され、その水分子が作るかご状の構造にプロパンの分子は内包されている。また、プロパン分子の大きさから、16 面体にのみ内包される。

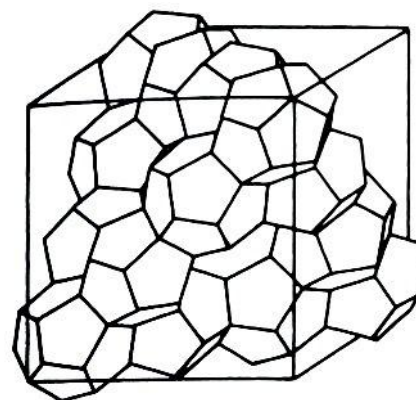


図 2-3-2-1 Structure II の構造[1]

合成方法としては、重水で作られた氷の粉末とプロパンガスを -10°C くらいで混ぜ合わせて一週間ほど保持して合成を行った。合成された試料は液体窒素温度まで冷却し、専用の試料ホルダーへ低温のままセットし、冷凍機のコールドヘッドへ低温のままセットした。測定は iMATERIA を用いて測定を行った。得られたプロパンガスハイドレートの Rietveld 解析結果を図 2-3-2-2 に示す。プロパンガスハイドレートの単相の回折パターンが得られていたものの、当初、過去の構造モデルで解析[2]を行っていたところ回折パターンの強度比が大幅にずれ、何らかの構造モデルの修正が必要となった。剛体モデルを仮定して水分子とプロパンの原子座標を確認して行くと、過去の報告されていた一部の原子座標の記入ミスが分かり、正しい位置へ修正することにより図に示すようにおおむね強度を再現できることが明らかとなった。

最終的な構造モデルを図 2-3-2-2 および 2-3-2-3 に示す。解析結果としてはやはり、12 面体の構造には何も内包されない状態で、16 面体のかご状の構造の中に内包されていることが確認できた。また、10K から 200K までこの構造モデルにより、解析の信頼度を表す $S^2=20\sim 40$ 程度とおおむね説明できることが明らかとなった。

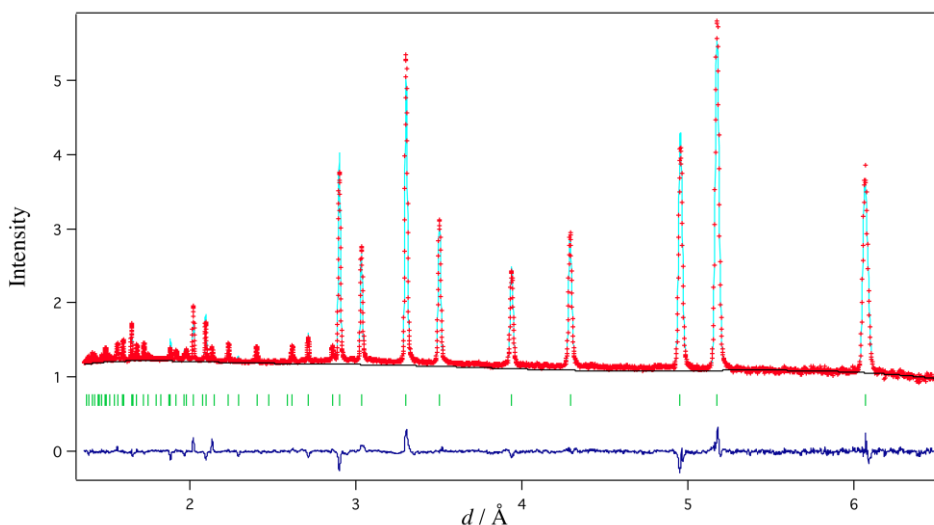


図 2-3-2-2 プロパンガスハイドレートの Rietveld 解析結果 (200K)

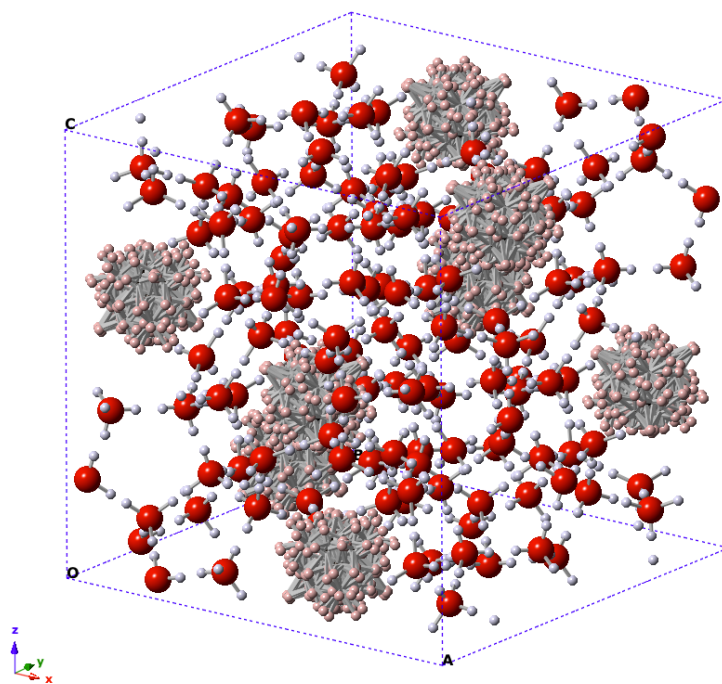


図 2-3-2-3 プロパンガスハイドレートの構造モデル (200K)

[1] E.D. Sloan, Jr. Clathrate Hydrates of Natural Gases, 2nd ed. (Dekker New York, 1998)

[2] C.J. Rawn, A.J. Rondinone *et al.*, Can. J. Phys. 81, 431-438 (2003)

2.3.3 エタンとプロパンの混合ガスハイドレート

エタンハイドレートはStructure Iと呼ばれる構造を取り、プロパンガスハイドレートはStructure IIになる。ここで Structure I は水分子でできた12面体と14面体を積み重ねたような構造であり、Structure II は12面体と16面体を積み重ねた構造である。エタンハイドレートは14面体のかご状の構造に主にエタンが内包され、12面体にもわずかながら内包される結果が報告されている[3]。そこで、Structure Iの12面体より若干大きなStructure IIの12面体へエタン分子を入れられるのではないかと考え、プロパンガスハイドレートを合成した後、エタンガスを加えて混合ガスハイドレートの試料合成を試みた。iMATERIAを用いて粉末中性子回折実験を行い図2-3-3-1に示すような回折パターンが得られた。その解析結果から、Structure IIのプロパンハイドレート(PH)、Structure Iのエタンハイドレート(EH)、固体エタン(SE)、D₂Oの水(IceIh)の4相が少なくとも混ざった状態であることが明らかとなった。Rietveld解析を行うことで各相の質量比を求めることができ、おおよそPH:EH:SE:IceIh=1:1.6:0.6:0.15($S^2=160$)であることがわかった。このことから、現状の合成方法ではプロパンガスハイドレートができた後、エタンガスを加えても、プロパンガスハイドレートの中にエタンガスが入るのではなく、プロパンガスハイドレートを分解して、通常のエタンハイドレートが合成されてしまうことが明らかになった。今後、エタンとプロパンの均一な混合ガスハイドレートを合成するには、最初から混合ガスの状態にする等、新しい合成条件を検討する必要があることが明らかとなった。

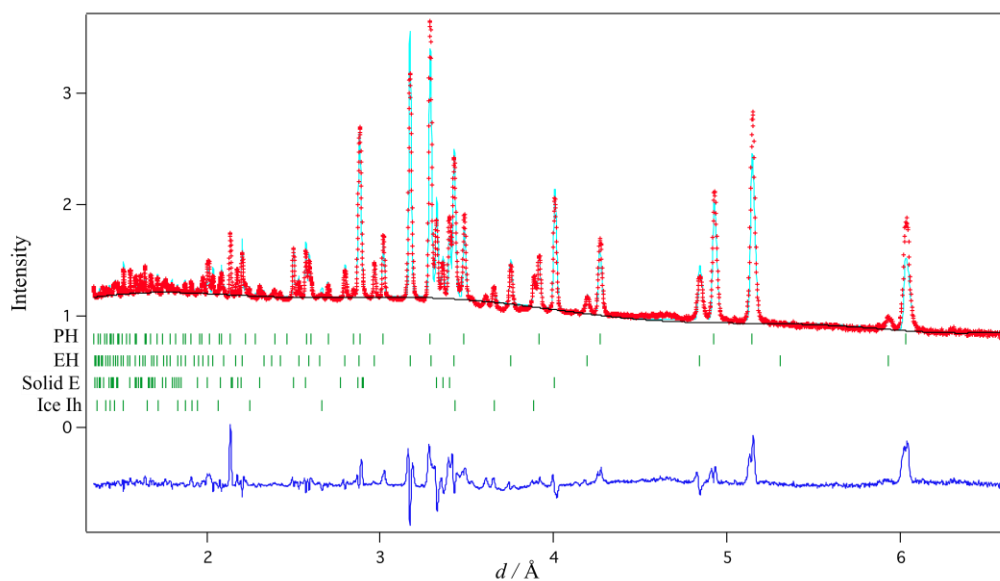


図 2-3-3-1 混合ガスハイドレートのRietveld解析結果

[3] K. A. Udachin, C. I. Ratcliffe, and J. A. Ripmeester, J. Supramol. Chem. 2, 405 (2002)

3.4.2 超伝導体 YBCO の少量測定を試み

電池材料開発においては、理想的な粉末試料を用いた結晶構造解析だけでなく、充放電させた試料についての構造検討が重要になっている。しかしながら一つの電池中に含まれる電極物質はわずかであり、これまでは多くの電池を処理し、それらを集めることで構造解析を行ってきた。J-PARC の強度が向上してきたことにより、少量での測定が可能になってきており、一部のユーザがそのような測定を実施している。

装置グループとして、どこまで少量試料の測定が可能であるかを、利用者に情報提供を実施することは重要であると考えて、標準的な試料を用いた少量試料測定・解析の試みを継続している。今年度は超伝導体 YBa₂Cu₃O_y を用いて、酸素欠損などのパラメータについての検討を行った。

図 3-4-2-1 に、25.4mg の YBa₂Cu₃O_y を試料として用いて測定を行った結果のリートベルト解析パターンを示す。測定は 300kW の運転時で、当初 16 時間の測定を予定していたが、加速器の停止により、8 時間 43 分の測定となっている。表 1 には解析により求められた構造パラメータを、表 2 には比較のため、2g の試料を用いた標準的な測定による解析結果を示す。

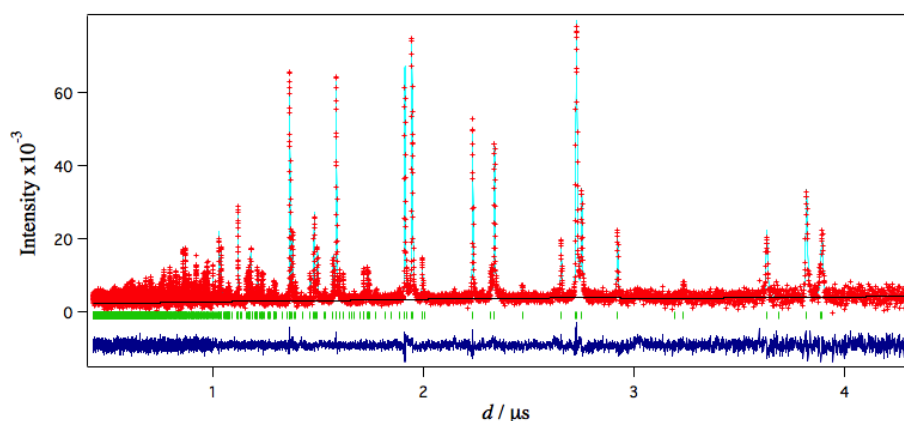


図 3-4-2-1 24.5mg の YBa₂Cu₃O_y 試料による測定のリートベルト解析結果

2g の試料との間で、パラメータに若干の違いは有るものの、酸素サイトの大きく欠損している 1e サイトの占有率はほぼ 0 に近く、ほぼフルに入っているサイトでは 9 割占有されているという結果が得られており、ごく少量試料でも傾向をつかむことは可能であると考えられる。値に若干の違いが生じていることが、統計（測定時間）が不足していることから生じているのか、他の理由からなのであるかは今後さらに検討していく予定である。

少量試料測定に関しては、ユーザの希望も高いため、今後もさらにさまざまな試料での検討を進めていきたいと考えている。

Table 1: Rietveld refinement results for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ mg sample by BS+SE bank data

Atom	site	g	x	y	z	$B(\text{\AA}^2)$
Y	1h	1	0.5	0.5	0.5	0.30(3)
Ba	2t	1	0.5	0.5	0.18361(16)	0.20(3)
Cu	1a	1	0	0	0	0.24(3)
Cu	2q	1	0	0	0.35454(10)	0.24(2)
O	1e	0.073(5)	0	0.5	0	0.56(7)
O	1b	0.902(7)	0.5	0	0	0.56(7)
O	2q	1	0	0	0.15907(15)	0.37(3)
O	2r	1	0.5	0	0.37884(15)	0.38(3)
O	2s	1	0	0.5	0.37933(15)	0.56(3)

Space group $Pmmm$, $a = 3.8853(10)$ $b = 3.8189(10)$ $c = 11.680(3)$

Table 2: Rietveld refinement results for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ g sample by BS+SE bank data

Atom	site	g	x	y	z	$B(\text{\AA}^2)$
Y	1h	1	0.5	0.5	0.5	0.447(5)
Ba	2t	1	0.5	0.5	0.18394(3)	0.424(5)
Cu	1a	1	0	0	0	0.451(5)
Cu	2q	1	0	0	0.354908(16)	0.411(4)
O	1e	0.0208(8)	0	0.5	0	0.936(12)
O	1b	0.9364(12)	0.5	0	0	0.936(12)
O	2q	1	0	0	0.15866(2)	0.657(5)
O	2r	1	0.5	0	0.37821(2)	0.474(5)
O	2s	1	0	0.5	0.37854(2)	0.625(5)

Space group $Pmmm$, $a = 3.8849(3)$ $b = 3.8180(3)$ $c = 11.6819(8)$

3.4.3 幾何学的にフラストレートした反強磁性体における特異なスローダイナミクスと高効率中性子粉末回折計を用いた時分割測定

ガラスはありふれた物質であるが、その本質についてわかっていることは少ない。これは、過去に精力的な研究が行われたスピングラスでも同様で、数多く提唱された理論の検証はほとんど進んでいない。最近、典型的なハイゼンベルグスピングラスである希薄磁性合金において、磁気緩和の反転という奇異な現象が相次いで報告され、これが、長年、論争の続くスピングラス相の解釈の突破口となるとの期待が高まっている[1, 2]。そこで、スピングラス類似の挙動を示す幾何学的にフラストレートした磁性体 ZnFe₂₀4 においてスピン系の緩和現象を磁気緩和測定及び高効率中性子粉末回折計 iMATERIA を用いた中性子散乱の時分割測定により詳細に調べ、新たに見出された現象の普遍性を明らかとした。

今回、固相反応法で作製した試料は、室温で得られたプロファイルに対するリートベルト解析から、わずかなサイトインバージョンを持つ正スピネルであることが確認できた。また、転移温度以下の低温相において $q = 6 \text{ nm}^{-1}$ 付近に散漫なピークが現れた。これは以前に純良な試料で得られた結果[3]と一致し、この試料でもスピンの 1/2 量体として議論されている特徴的な短距離相関[4]を持つことがわかった。

さて、この試料を転移温度以下の適当な温度 T_0 において磁場中で待ち時間 t_w 保持しスピン秩序を成長させた後、磁場を消去すると、磁化は極めてゆっくりと減少していく。この後、温度をわずかに降下あるいは上昇させると、いずれの場合にも磁化の減少は急加速する。ところが、この後、温度を T_0 に戻すと、 t_w が十分長い場合、零磁場中であるにもかかわらず磁化は減衰から増加に転じ、緩和が反転する。磁化はスピン配列の変化を平均的に反映するので、観測した急加速はスピン秩序が不安定化したことを、磁化した状態の回復は、不安定化し一旦壊されたスピン配列が温度の復帰によって元の磁化した配列に修復され再生していることを示唆している。一方、この温度サイクル中、下図のように散漫散乱には変化を見出すことができなかった。このことから、この短距離相関と上述のエージング現象との直接的な関連性は薄いことがわかる。すなわち、

逆説的ではあるが、磁気緩和で観測された特異なスローダイナミクスは、スピングラス同様、回折では観測できない非周期的なスピン秩序の変化に由来していることがわかった。今回、ZnFe₂₀4 においても確認できたこのような非周期秩序の修復・再生現象は、通常の「無数の準安定なスピン配列が併存する」ようなメカニズムだけでは起こり得ず、希薄磁性合金における議論のように平衡状態の温度カオス性を考慮する必要がある。このように構成する要素も発生する機構も異なるフラストレートした磁性体におけるスピングラスが希薄磁性合金と本質的に同様にふるまうことは大変興味深いだけでなく、ガラス状物質の今後の研究にも

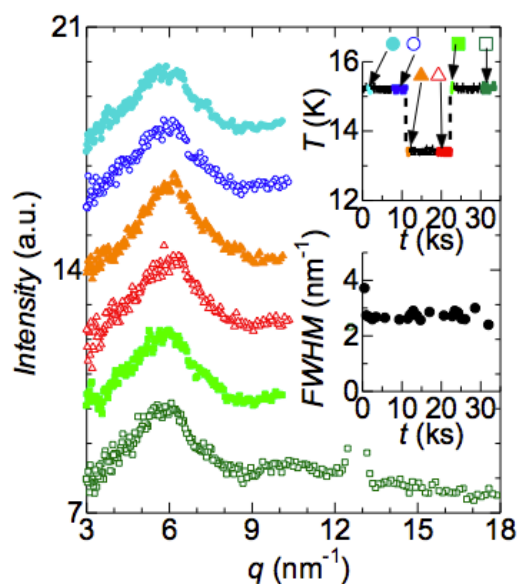


図 3-4-3-1 中性子回折でみられた散漫散乱の温度サイクル中の経時変化。上の挿入図は温度サイクルの詳細を、下の挿入図はローレンツ関数でフィットした際の半幅の経時変化を示している。

極めて有用な知見となると考えられる。

本研究は物質・材料研究機構の間宮グループとの共同研究である。

- [1] H. Mamiya et al, New J. Phys. 12, 083007 (2010).
- [2] H. Mamiya et al, J. Appl. Phys. 111, 07E147 (2012).
- [3] T. Usa et al, J. Phys. Soc. Jpn. 73, 2834 (2004).
- [4] K. Tomiyasu et al, J. Phys. Soc. Jpn. 80, SB024 (2011).

3.4.4 遍歴電子反強磁性体 $Fe_{1+\delta}Sb$ の磁性における過剰鉄の役割

3.4.4.1 背景と目的

鉄系超伝導体の発見以来、その超伝導発現機構で、遍歴電子反強磁性体における磁気励起が注目されてきた。これまで我々は遍歴電子反強磁性体 Mn_3Si の磁気励起を調べ、Cr と共通する急峻な磁気励起分散を見出し、我々は新たに遍歴電子反強磁性体 $Fe_{1+\delta}Sb$ を取り、スピンドYNAMIX を J-PARC で調査し、遍歴電子反強磁性体における磁気励起の共通性を明らかにする長立てている。

$Fe_{1+\delta}Sb$ は六方晶 NiAs 型 (空間群: $P6_3/mmc$, 図 3-4-4-1) をもつが、この構造は $0.15 \leq \delta \leq 0.4$ の領域でのみ安定な $FeSb$ 相は存在しない。これは、この構造を安定するために Excess-Fe が必要なことを意味する。 $Fe_{1+\delta}Sb$ の磁気構造はすでに Yashiro 等により、Normal-Fe 秩序化し、図 3-4-4-2 の 120 度構造をとることがある [2]。Excess-Fe の磁気秩序は観測されていない。Excess-Fe と Normal-Fe の磁性のこの大きな違いは Mn_3Si で結晶学的に異なる二つの Mn-I と Mn-II 違いと類似する点があることから、 Mn_3Si における磁気励起が $Fe_{1+\delta}Sb$ においても観測されるか、遍歴電子反強磁性体での磁気励起の総合的理解にえられる。

中性子非弾性散乱観測を成功させるためには大型単結晶が必須であり、その前段階として、まず粉末試料を作成した。Excess-Fe の磁性への影響を調べる第一歩として、磁気転移点の組成依存性を目指したが、通常の磁化率測定からは T_N および磁気構造の正確な決定は難しい [3]。そこで本研究課題では、物性評価の一環として、中性子磁気回折により反強磁性磁気秩序を直接観測し、その温度変化から過剰鉄の挙動に関する情報を抽出することを目的とした。

3.4.4.2 実験結果

$\delta = 0.20, 0.25, 0.30, 0.35$ の粉末試料 4 組成をそれぞれ約 4 g 用意し、V セル (直径 5.5 mm、長さ 64 mm) に封入。iMATERIA の 4K 冷凍機を用い、最低温 3.9K での磁気構造決定測定、およ

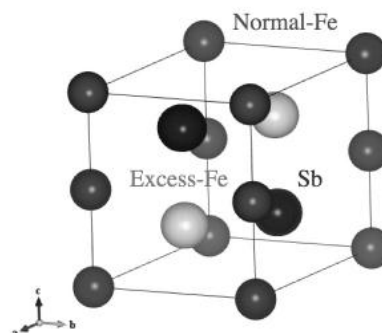


図 3-4-4-1 $Fe_{1+\delta}Sb$ の結晶構造。
 δ 分の過剰鉄は、Excess-Fe 位置 (2d) サイトを占める。

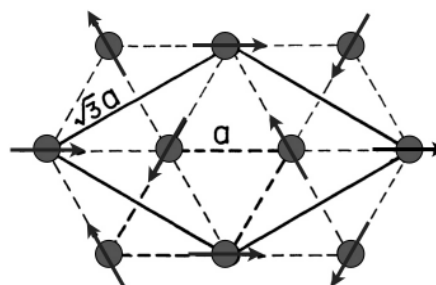


図 3-4-4-2 $Fe_{1+\delta}Sb$ の 120 度磁気構造 ($k=(1/3, 1/3, 0)$ [2])。

考える上
れている。
励起を調
てきた [1]。
上げ、その
子反強磁
期計画を

3-4-4-1)
定で、一定
定化する
 δ Sb の磁
のみ磁気
示されて
い。は、
の磁性の
る特異な
どうか、
重要と考

大型単結

び 200K 付近まで 10K きざみで強度の温度変化測定を行った。合計の測定時間は 1 試料につき 12 ~15 時間である。

図 3-4-4-3 に、 $\delta = 0.20$ における $(1/3, 1/3, 0)$ 磁気ブラッグ反射プロファイルの温度変化を示す。 $Q = (1/3, 1/3, 0)$ に対応する磁気変調は、過去に報告されているそれ[2]と一致する。最低温度で実現している磁気秩序が、温度を上げることで一旦強度が増大し、更に高温では磁気秩序が消失する様子が見て取れる。図 3-4-4-4 に、その磁気ブラッグ反射の積分強度を温度に対してプロットした。結果、 $T_N = 165$ K となり、これは以前メスバウアー分光から報告されている値[4]とほぼ一致した。また、 $T^* \sim 60$ K を境に低温側で積分強度が低下し始め、更に 10 K 以下でより急激な減少が見られた。

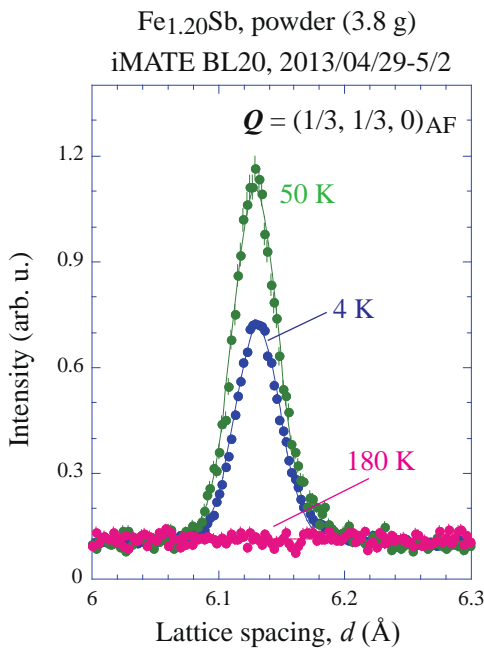


図 3-4-4-3 $\delta = 0.20$ における $(1/3, 1/3, 0)$ 磁気ブラッグ反射プロファイルの温度変化。

3.4.4.3 今後と考察

T^* 以下での磁気ブラッグ強度減少の原因として、過剰鉄の空間的・時間的磁気揺らぎが三次元長距離秩

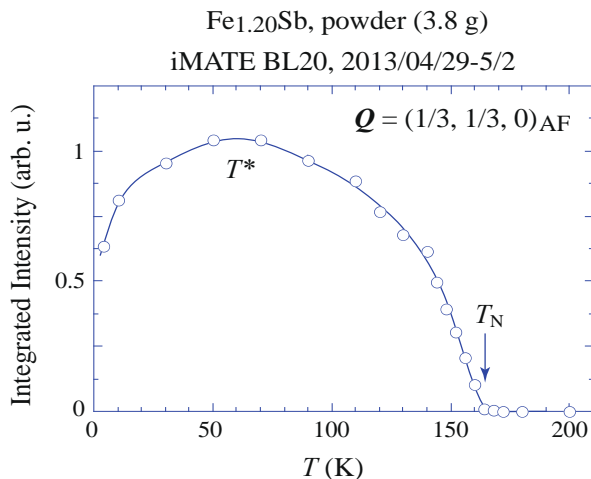


図 3-4-4-4 $\delta = 0.20$ における $(1/3, 1/3, 0)$ 磁気ブラッグ反射の積分強度温度変化。

序度を乱すことが考えられる。10 K 以下の急激な強度低下は、その過剰鉄のスピングラス転移として説明し得る。今後は、 T^* 以下での散漫散乱あるいは別タイプの磁気反射の有無について、中性子粉末回折パターンと磁化率データをより詳細に検証する。また、次の段階として、過剰鉄の振る舞いを明らかにするためにも、 δ 依存性のデータ解析へと繋げる必要がある。

本研究は、東北大 金属材料研究所 大山グループ・高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所 平賀グループとの共同研究である。

[1] 平賀晴弘、第4回 J-PARC/MLF シンポジウム・茨城県ビームライン平成23年度成果報告会 @ 日本科学未来館、ハイライト講演、2012年10月。

[2] T. Yashiro *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **34**, 58 (1973).

[3] K. Yamaguchi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **33**, 1292 (1972).

[4] R. Kumar *et al.*, Phys. Rev. B **32**, 69 (1985).

茨城県は、J-PARC を核として、中性子の産業利用を先導するため、J-PARC の物質・生命科学実験施設中性子源に県独自に中性子ビーム実験装置（茨城県材料構造解析装置（iMATERIA））の設置を行っており、当部門ではこの装置の維持管理・利用者支援を受託して実施を行っている。

茨城県材料構造解析装置（iMATERIA）は $\Delta d/d=0.16\%$ （背面検出器バンク）の分解能を持つ汎用回折装置として設計されており、4つの検出器バンクを用いた、広い d 領域測定（ $0.8 < d(\text{\AA}) < 800$ （12.5Hz モード））が可能であり、J-PARC の強力中性子源による高強度と組み合わせる事によって、大量の試料と多岐に渡る課題に対応することができる。さらに、ナノ構造・局所構造を含めた構造の総合的な構造研究が可能な装置となっている。標準的な測定時間は、中性子源の強度が 300kW の現時点でも 1-2 g 程度の試料があれば、15 分程度で測定を行う事が可能である。

平成 25 年度は、ハドロン事象による J-PARC 稼働停止により、大幅に運転時間が縮小されたものの、年間で J-PARC 課題 3 課題、産業利用課題 9 課題（うち 4 課題は非公開利用）、県プロ課題 5 課題の利用が有り、装置グループは利用者支援に当たっている。また、随時課題募集も定常的に実施されるようになり、上期下期合わせて、2 課題（うち非公開 1 課題）が実施された。合計で平成 25 年度 19 課題の実施であった。

少量試料測定が増加してきているが、試料以外からの散乱をできるだけ低減させるため、ビームを絞り込んだ測定と、大強度化に伴う計測時間の短縮に対応するため、試料交換搬送機構の大幅な改良を実施した。従来 5 分程度を要していた試料交換時間が 2 分以内と大幅な短縮化に成功している。

試料周辺機器については、極低温タイプの冷凍機を導入している。従来の 4K タイプで測定の出来なかった極低温領域での構造変化に対する測定が期待される。今後、利用に供される予定である。高温環境に関しては、いくつかの問題があり、その対応を実施している。今後調整・安全確認を実施の上、利用に持って行く予定である。

その場・動作環境下での測定に関する要求が高まりつつあるので、それに対応するための整備が進められている。

小角データの測定環境や集合組織解析に関する環境整備も進められている。



図 1 改良された試料交換搬送機構

ICタグとバーコードを利用した試料管理システムの開発

星川 晃範

(1) 研究の目的

iMATERIA では加速器の出力が 300kW で、年間約 1000 個の試料を取り扱う。そのため、専用の試料交換機では IC タグによる試料認証を行い、測定時の取り間違いが起らないようにしている。照射後の試料に関しては、全て目視により在庫状況の確認を行っていたが、非常に時間と手間を要していた。そこで IC タグとバーコード、どちらも読み取る事ができるリーダーを使用する事により、簡単に試料の在庫状況の確認ができるシステムを開発した。

(2) 研究の概要

(株) マーストーケンソリューション社製のリーダー(THIR-6000B-RF-W)を使用し、Excel のマクロ(VBA)を用いて、シリアル通信を行うことにより、Excel で記述されたサンプルデータベースを更新できるシステムを開発した。具体的には、試料が保管されているデシケータの各棚にバーコードを設けて、最初に棚のバーコードを読み込ませた後、そこに保管されている複数の試料の IC タグを読みこませていく。終わったら、次の棚に関しても同様に読み込ませていく。最後に無線(Bluetooth Class1)により PC へ読み取ったデータを送信することで、試料を管理している Excel のデータシートに各棚の情報が自動的に更新されていくというシステムである。



(3) 研究の成果

目視による在庫確認よりも、数段早く、手軽に試料の在庫確認をすることができるようになった。今後、さらに使いやすいシステムの開発を継続して行っていく予定である。

発表文献：星川晃範、藤井満之、中沢智幸、石垣徹、IC タグとバーコードを併用した試料管理システム、日本中性子科学会 第13回年会 PS-124