

3. 5 強力中性子線計測技術の開発と先進材料応用

サブテームリーダー： 北澤 英明

3. 5. 1 背景

物質・材料の機能や特性は、電子状態や微細組織等の微視的静的な状態だけでなく、燃料電池材料の軽イオンの動的挙動や、高温超伝導材料の超伝導のメカニズムにかかわるスピン相関等の微視的動的状態の理解が必要となっている。さらに、実用材料に至っては、形状や不均一性、あるいは温度や雰囲気等の使用環境といったマクロな条件にも大きく依存する。また、こうしたバルクにおいて完全な熱平衡状態が実現されることは稀で、微視的な起源を持つナノ・ピコ秒 (GHz/THz) の高速応答ですらその材料の合成条件や使用歴といった長時間の履歴に依存する。すなわち、物質・材料の振舞は、広汎な時空間の階層相互の複雑な関係の上で現れる。ところが、これまでの研究で得られた情報は、理想条件での特性発現機構やある時点で抽出した試料の破壊検査による知見等、時空間の多くの階層にわたって営まれる現実の振舞と比べ断片的で、それらを単独で利用しても実用に耐える材料設計は困難であった。このため、こうした貴重な断片の統合こそが経験に基づく材料開発を次のステージに引き上げる鍵となると考えられる。

しかし、現状では、この統合の基盤となるべき、多くの階層にわたる格子・電荷・スピンの多重構造を同時に非破壊で、特徴的なスケールを効率よく抽出する手段は確立していなかった。一例を挙げると、電子顕微鏡はミクロな情報を得るために極めて有効な手法であるが、試料の破壊を要し、また磁場中や応力場中等での使用が難しく、さらに定量評価に難点がある。このため履歴依存性を同一試料で確かめることは困難で、例えば磁場中熱処理過程においてバルク形状の試料の内部で進む微細組織の変化を時分割でその場観察することなどはほとんど不可能であった。

一方、2008年より稼働を始めた J-PARC 強力パルス中性子ビームを用いれば、その強い透過力によって、分厚い容器の内部で生じている反応素過程・合成過程を知ることができるばかりでなく、マルチスケールの格子・スピン・(電荷:X線と相補)の多重構造を同時に明らかとすることも可能となる。例えば、格子+空間の組合せなら、回折によって原子間距離の微小な変化をピコメートルで、小角散乱によって微細組織をサブミクロンで、集光ビームによってバルク材の局所変化をミリサイズで、また、スピン+時間の組合せなら、非弾性散乱によってナノ・ピコ秒の間で生じている格子・スピンの集団励起を、強度を活かした時分割測定によってプロセス中の磁区構造の変化を秒単位で明らかにできる。したがって、近年の競争の激化によって場当たりの成功を待てない材料開発現場の要請に応えるためには、我が国が誇る大強度パルス中性子ビームの潜在力を活用し、現実の物質・材料の振舞を律する時空間の多階層にわたる格子・電荷・スピンの多重構造を効率よく抽出する手法を開発し、断片的に深められてきた個別の現象の理解を統合した材料設計の新たな基盤を構築することが必須と考えられる。

このような中性子を用いた材料研究が期待されている中で、中性子・X線等の量子ビームを利用した研究者と主に強相関電子系物質研究者とが集まり、NIMS 独法後の第2期中期計画の初年度にあたる2006年4月に量子ビームセンターの基に中性子散乱グループが組織された。第2期中期計画の5年間(2006年度~2011年度)の中性子散乱グループの目標は、NIMS がこれまで培ってきた高精度中性子/X線回折・散乱解析技術を活用し、他の量子ビームであるX線・イオン技術を相補的に用いることにより、ナノ物質・材料の創製・計測のための先端的な量子ビーム基盤技術

を開発することと設定された。

第2期の具体的な成果としては、第一に最大エントロピー法及び最大エントロピー・パターン法を用いた放射光・中性子による先端構造解析技術を高度化するとともに、次世代の多目的パターンフィッティング・システムと結晶・電子構造の3次元可視化システムを製作し、中性子・放射光による構造解析の標準ソフトウェアとして提供した[1, 2]。次に、この解析技術を軽元素の識別性やスピン状態との相互作用に優れた広い評価範囲を持つ大強度核破砕型中性子源からの中性子の散乱・回折に適用し、マルチスケール評価の手法を確立するとともに、その有効性が特に期待できる磁性・超伝導・電池材料等を中心とした環境・エネルギー変換材料の高度化に研究資源を集中し、この新手法がナノ物質・材料の開発の突破口となり得ることを示した。

参考論文

- [1] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom., **130**, 15 (2007).
- [2] K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr., **41**, 653 (2008).

3. 5. 2 目的

第2期の成果を踏まえ、第3期の研究目的を、広汎な時空間(10^{-12}m から 10^{-2}m , 10^{-12}s から 10^{+8}s)の多くの階層にわたる格子・電荷・スピンの特徴的時空構造を位相空間で効率よく抽出する手法を創製するため、必要な以下の5つの技術要素の開発を行うこととした。

【テーマ1】軽元素移動経路やスピン密度の3次元可視化技術の開発（ミクروسケール）

第2期の大きな成果の1つとして、最大エントロピー法最大エントロピー法 (Maximum-Entropy Method: MEM) 及びMEMに基づくパターンフィッティング (MEM-based Pattern Fitting: MPF) を用いた放射光・中性子による先端構造解析技術を高度化するとともに、次世代の多目的パターンフィッティング・システム RIETANN-FP と結晶・電子構造の3次元可視化システム VESTA を製作し、中性子・放射光による構造解析の標準ソフトウェアとして提供した点が挙げられる。しかしながら、MEMによる粉末中性子回折データの解析技術による干渉性散乱長 (b_0) 密度分布の決定は粉末中性子回折の材料科学への応用における強力な研究手段の一つだが、まだ発展途上である。そこで第3期も引き続き、上記のソフトウェアの高度化を推進する。特に、MEM解析プログラム Dysnoimia, MPF解析用スクリプト MPF_multi、三次元可視化プログラム VESTA、ファイル変換ユーティリティAlchemyを改善し、実用性を高める。また、TOF型中性子粉末回折データへも適用を図る。さらに、それらの有用性を実証するため、固体電解質における軽元素の移動経路や、クラスレート化合物中の重元素の原子核密度の空間分布、磁気冷凍材料・マルチフェロイック材料等のスピン密度の空間分布の可視化に展開する。

【テーマ2】メソスケールプロファイリング法の創製

材料の分野で古くから知られている析出強化は転位運動の障害となるヘテロ構造の数密度が大きく貢献する。硬質粒子の場合、ヘテロ構造の体積分率が一定であればサイズが小さいほど数

密度を大きくすることができ、大きな強化効果が期待できる (Orowan 機構)。一方で、サイズがある臨界値以下になると転位によりヘテロ構造が容易に切断され、硬質粒子の場合と比較して、強化効果は小さいとされている。しかしながら、マトリクス中に埋め込まれたナノサイズのヘテロ構造、特に酸化物、炭化物、窒化物など軽元素を含むヘテロ構造の評価は強磁性で原子番号の大きい鉄を主構成元素とする鉄鋼材料では観察自体難しく、まして数密度の評価や組成情報の評価を定量的に行うのは極めて困難である。一方で、ナノサイズのヘテロ構造では極めて高い数密度やマトリクスとの整合性、類似性に起因する曖昧さから、例えば強度と伸びの関係のようにこれまでは相反する特性と考えられてきた2つの特性を併せ持つ可能性もあり、新たな観測手法による定量化が必要となっている。そこで、我々は「直径 2nm 程度以下のサイズ領域のヘテロ構造の組織情報を統計的代表性に優れた値で定量評価する手法」の確立を目指し、ACV 法 (合金コントラスト変調法: X線と中性子の散乱長の差を活用した組成決定法、特に主構成元素 (鉄鋼中の鉄元素など) [3]の分配状況を定量化することに優れている) 法でこれを実現させる。

【テーマ3】 極限環境下での測定系の開発と材料系への応用

材料開発において、開発プロセスでの反応過程や、疲労・破壊における負荷状態での損傷メカニズム等の解明に対して、問題となる状態でのその場 (in-situ) 観測は重要な情報を与えることができる。特に、高温・高圧・極低温・磁場等の極限環境は、最先端の材料開発に必要な条件となる場合が多い。量子ビームの中でも中性子線の最も優れた特色の一つは透過力であり、閉鎖した空間が必要となる極限環境に対しても中性子線はアクセスが可能となる。更に、大強度陽子加速器施設 J-PARC を利用することにより、これまで不得手としていた μsec レベルの時間分解能をカバーできるようにもなる。これまで、材料開発において、必ずしも中性子が積極的に利用されている現状ではないが、その有用性は高く研究対象の幅は広い。

そこで、これまでの知見を活かして具体的な目的を設定した。

(1) 「高温・強磁場中中性子回折プロファイル測定装置の開発」

これまでの研究で、強磁場が高温での固相/固相変態に大きな影響を与え、変態挙動や組織をコントロールする外部因子の一つとして有効なことが分かった。そこで高温・強磁場中で中性子回折プロファイルを測定して変態挙動を in-situ 測定できる装置を作成し、変態に及ぼす磁場効果や変態における合金元素の役割を明らかにすることを目的とする。

(2) 「高温・高圧雰囲気下での in-situ 中性子回折実験装置開発」

第2期で高温・高圧環境として、定常炉 JRR-3 での中性子散乱実験用の $1,000^{\circ}\text{C}$ 、10 気圧までの高温・高圧炉の開発を行い、温度と圧力を反応環境変数としての反応過程 in-situ 観測が可能となっている。第3期では、J-PARC での中性子散乱実験用に上記の高温・高圧炉を調整し、さらなる高度化を行う。本装置を用いた具体的な応用例としては、まずは、Bi 系超伝導線材の高温・高圧環境 in-situ 測定に適用し、超伝導相生成反応仮定を理解することを目的とする。Bi 系超伝導線材の Bi-2223 相は2次元性が強い超伝導相であり、線材特性においては配向度の更なる向上が重要な課題となっている。配向を妨げる原因の一つとしてフィラメント内での不純物相粒子の存在が挙げられており、線材作製時での内部における超伝導相生成反応を理解することが根本的な解決策として考えられる。Bi 線材をターゲットにした測定では、温度、圧力に加え、酸素濃度

もパラメータとして最適条件を見出すことにより生成反応を解明していく。

(3) 「複合極端条件下（高圧・極低温・高磁場）下での中性子磁気散乱装置開発」

複合極端条件（高圧・低温・高磁場）下での物質の特性を調べることで、物質の特性発現に非常に重要な電子状態を解明することにつながる。特に高い圧力を発生させるためには、試料サイズが小さくなる傾向があり、中性子ビームのサイズを絞る必要があるが、散乱された中性子線によってバックグラウンドも上昇するため、S/Nの良い計測は容易ではない。本中期計画では、10GPa、10T、100mKの複合条件下の中性子磁気散乱実験装置開発を目指す。

【テーマ4】 深部ナノ構造の経時・経年変化の評価法の確立

最近開発が盛んなナノ構造制御材料を現実の過酷な環境で使用した場合、表面から見えない材料深奥部のナノ構造が経時・経年変化に耐えられるかどうかを、透過力が大きく平均情報を得やすい小角散乱を用いて評価する方法を確立する。また、次世代の不揮発性情報処理を担うスピン利用メモリは微細化とともに揺らぎや摂動の影響を受けやすくなるので、非破壊で内部のスピン状態をプローブできる中性子の特性を活かして情報の経時・経年損失の要因を評価する方法を構築する。これらの評価技術は、例えば車載モータ用ナノコンポジット磁石の経年劣化やスピン素子の磁気余効を抑制する研究の基盤となると考えられる。具体的には、磁性流体に対する中性子・X線マルチスケール解析技術の開発：磁性流体の直流・交流磁場、あるいは温度変化に対する応答や分散安定性を明らかにするために必須の小角中性子・X線を利用した直流・交流磁場中その場観察技術・マルチスケール解析技術を開発する。

【テーマ5】 中性子散乱法による機能特性メカニズムの解明と新規機能性材料の創製

中性子散乱法を利用して、以下の機能性材料の特性解明を通し、材様開発指針を示す。

(1) 熱電材料

近年の社会情勢から、化石燃料を用いないクリーンなエネルギーが求められている。そのためいろいろなクリーンエネルギーが研究、開発されているが、熱電材料もその一つである。熱電材料の性能は無次元性能指数 ZT によって表される。 ZT は大きいほど性能が高く、1以上で実用可能とされている。 ZT はゼーベック係数、電気伝導度、熱伝導率に関係する量であり、これらは物質の構造や磁気構造に関係すると考えられる。強相関効果の顕著な磁性半導体の中から、候補物質を探索するとともに、磁気構造や磁気励起は中性子散乱法によって明らかにすることで、熱電特性のメカニズムを明らかにし、高性能熱電材料の開発指針を得ることを目標とする。

(2) 磁気熱量材料

磁気冷凍は、磁性体に磁界をかけていくと磁性体が発熱し、磁界を取り去ると温度が下がる現象（磁気熱量効果、Magnetocaloric effect (MCE)）を利用した冷凍システムである。我々が日常、慣れ親しんでいるガス圧縮式冷凍サイクルと磁気冷凍を対比すると理解しやすい。まず、冷媒が気化することにより周りから熱を奪うのと、磁気冷凍で磁場を弱めて磁性体のスピンの向きをばらばらにする事が対応する（消磁）。一方、ガス圧縮式冷凍機において気化した冷媒に圧力をかけて液体にすることは、磁気冷凍で磁場を印加して磁化の向きを揃える事に対応する（磁化）。実際に磁気冷凍に利用できる熱を伝える媒体である磁気冷凍材料の必要条件としては、磁化が大きく

なおかつ、比較的弱い磁場で磁化の向きが揃えられる強磁性が有望であった。動作温度領域としては、室温付近と 20K 付近に大別される。前者は、フロンや代替フロンを利用したガス圧縮式冷凍機の代替技術として検討されている。一方、燃料電池が普及するための社会インフラの 1 つとして水素貯蔵方法が検討されているが、20K 程度の低温領域の磁気冷凍技術は液化水素のための冷凍技術として注目されている。昨今、元来、強磁性体に比較して不利であると考えられてきた反強磁性体でも、後者の温度領域で動作する、希土類金属間化合物 Ho_5Pd_2 、 ErRu_2Si_2 、 GdCo_2B_2 等、続々と大きな MCE を示す物質が見つかって来ており、さらなる磁気冷凍材料の探索の機運が高まっている。しかしながら、報告のあった候補物質のいくつかの磁性に関しては、磁化及び比熱測定によるマクロな物性から、推論されており、本当に反強磁性体であるかは、ほぼ唯一の実験手段である中性子回折実験によって判別する必要がある。そこで、これらの候補物質の磁気構造を順次、中性子回折を用いて明らかにするとともに、反強磁性でも MCE が大きくなる原因を明らかにし、新たな材料開発の指針を確立することを目的とする。

(3) リチウム 2 次電池材料

機能性酸化物の機能発現を解明するためには、結晶構造の正確な把握が必要であり、酸素や複数の遷移金属元素を含む場合は中性子回折の利用が必須となる。そこで、材料構造解析に特化された J-PARC の茨城県構造材料解析装置 iMATERIA を利用した、機能性酸化物、特に、新しいリチウムイオン二次電池正極物質の結晶構造解析を行い、新たな材料開発の指針を確立することを目的とする。

(4) 量子スピン系・強相関電子系物質

現在の科学技術はシリコンなどの半導体によって支えられている。半導体の性質を決めるのは 1 電子バンド構造で、電子相関の寄与はそれほど顕著ではない。一方、次世代では、スピン、電荷、軌道などの効果が絡み合った強相関系物質が重要となってくる。これまで積極的に利用されて来なかったこれらの自由度が物性に及ぼす機構が明らかとなり、これをうまく制御することでできれば、新しいデバイスの実現へとつながる。たとえば、スピンのみに関しても、1 次元系反強磁性量子スピン系では、量子効果が顕著となり、新しい物性発現が期待される。量子スピン系の最大の特徴はスピンギャップ（非磁性基底状態と励起状態間のエネルギー差）の発現で、その存在条件はスピンの大きさ S に依存する。中性子非弾性散乱測定は、このスピンギャップを直接観測することが出来るため、この観測を通して、スピン間のミクロな相互作用を明らかにすることが可能となる。また、マルチフェロイクスでは、従来型の磁性体、誘電体のような磁場による磁化、電場による誘電分極の制御ではなく、磁場による誘電分極、電場による磁化が制御できる新しいタイプの記憶メモリデバイス、エネルギー変換デバイスへの応用が期待されている。マルチフェロイクスでは、磁気構造の理解が重要であるが、中性子回折法は、磁気構造を決定できる有力な方法である。我々は、このような強相関系物質の創製を通して、中性子散乱技術を適用することで、新たな新規デバイスの提案につなげることを目的とする。

(5) 弾性相互作用系

光、磁場、温度、圧力などの外部刺激により双安定な状態間をスイッチする現象は、デバイスへの応用の可能性からも注目されている。スピנקロスオーバー (SC) 系では、結晶を構成する分

子が電子状態と分子サイズに関して双安定性を持つ時、分子の大きさが変化する事でおこる弾性相互作用が、長距離に影響する。この種の協力現象はよく分かっていない。この協力現象の機構を理論的に明らかにして、新たな中性子線計測の実験への提案を行う。

参考文献

[3] M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ohtsuka, S.-W. Kim, T. Kaito, M. Inoue, H. Kitazawa, *Acta Materialia* **57**, 5571 (2009).

3. 5. 3 計画

【テーマ1】 軽元素移動経路やスピン密度の3次元可視化技術の開発（ミクروسケール）

第2期に引き続き、第3期もMEM/リートベルト法とMPF法に関連する自作ソフトウェアをブラッシュアップするとともに、TOF粉末中性子回折への応用も図る。さらに、粉末及び単結晶構造解析と比べ、展開が遅れてきた固体電解質における軽元素の移動経路や、クラスレート化合物中の重元素の原子核密度の空間分布、磁気冷凍材料・マルチフェロイック材料等のスピン密度の空間分布に、最大エントロピー法(MEM)に基づくパターンフィッティング法(MPF法)等を適用し、その3次元可視化技術を確立する。

【テーマ2】 メソスケールプロファイリング法の創製

ACV(合金コントラスト変調法: X線と中性子の散乱長の差を活用した組成決定法を直径2nm程度以下のサイズ領域のヘテロ構造の組織が重要となる鉄鋼材料等に適用することで、多くの研究事例を増やし、ACV法に有用性をアピールする。

【テーマ3】 極限環境下での測定系の開発と材料系への応用

(1) 「高温・強磁場中中性子回折プロファイル測定装置の開発」

700°C以上の高温で、10Tの強磁場を印加しながら熱処理を行い、中性子回折プロファイルを測定することを通じて鉄系合金における相変態挙動を観察することが可能な装置を作成する。加熱はレーザー照射により行う。

(2) 「高温・高圧雰囲気下でのin-situ中性子回折実験装置開発」

まず、オフラインで中性子回折測定用高温・高圧炉の開発を行う。次に、JRR-3及びJ-PARCに持ち込みin-situ中性子回折実験装置の性能評価を進める。具体的に、酸化物超伝導材料の高温・高圧プロセス中を模した環境下における材料開発に展開する。

(3) 「複合極端条件下(高圧・極低温・高磁場)下での中性子磁気散乱装置開発」

原子力機構で開発された原子炉中性子回折用の高圧力セル(ハイブリッドアンビルセル)を自作し、イギリスの大強度パルス中性子施設ISISの冷中性子回折装置WISHへの最適化を行う。ISISに長期に常駐し現地の装置担当者との議論をしながら、試験試料マルチフェロイックスCuFeO₂の高圧力効果を調べる。

【テーマ4】 深部ナノ構造の経時・経年変化の評価法の確立

磁性流体に対する中性子・X線マルチスケール解析技術の開発: 磁性流体は磁石と液体の両方の特質を兼ね備えた稀有な材料であるが、直流・交流磁場、あるいは温度変化に対する応答や分

散安定性について不明な点が多く、期待された電磁気・機械・医療応用の大きな妨げとなっている。小角中性子・X線ビームライン用の直流・交流磁場印加ユニットを開発するとともに、コントラストバリエーション法を用いた解析技術を確立する。

【テーマ5】 中性子散乱法による機能特性メカニズムの解明と新規機能性材料の創製

(1) 熱電材料

天然の鉱物としても知られる磁性半導体 CuFeS_2 は、クラーク数の高い元素から構成され、環境負荷も少ない。我々は、この環境に優しい CuFeS_2 に注目し、様々なキャリアドーピングを行うことによって、熱電特性を調査する。一方、粉末中性子回折により CuFeS_2 系材料の構造解析を行うことにより構造、磁気構造の変化が熱電特性に与える影響を調べ、高性能熱電材料の開発指針を得ることを目標とする。

(2) 磁気熱量材料

希土類金属間化合物 R_3Pd_2 (R: 希土類元素) の多結晶試料を用意し、それらの基礎物性を調べるとともに磁気測定や、比熱測定により MCE を評価する。また、粉末中性子回折法を用いて磁気構造解析を行う。さらに、さらに MCE が大きくなる条件を元素置換法にて検討する。

(3) リチウム二次電池材料

最近発見されたリチウムイオン二次電池関連物質としての Li_2MnO_3 型構造を持つ正極物質に本技術を適用する。従来の二次電池に比較して、リチウムイオン二次電池正極物質はサイクル耐久性に劣ることが多い。 Li_2MnO_3 型構造を持つ正極物質は高容量であるとともにサイクル耐久性に優れ、ほとんど劣化しない。初期の段階では、 Li_2MnO_3 は従来正極物質には活性ではないため不向きといわれてきており、性能向上の要因を構造的な観点から解明する。 Li_2MnO_3 型正極物質の中性子回折データを J-PARC の茨城県材料構造解析装置 iMATERIA で収集し、Rietveld 解析プログラム Z-Rietveld により結晶構造を精密化する。

(4) 量子スピン系・強相関電子系物質

量子スピン系における新しい秩序状態を持つ新物質を探索し、J-PARC または JRR-3 の分光器を用いて、中性子回折実験を行い、ミクロな相互作用を明らかにする。また、強相関電子系における特異な物性を解明するため、各種中性子回折計を用いて、磁気構造等を解明する。

(5) 弾性相互作用系

ユニット分子が体積変化する弾性相互作用のモデルを構築し、弾性相互作用の協力的性質を理論的に解析する。数値的解析手法の開発、改良も併せて行う。

3. 5. 4 成果

【テーマ1】 軽元素移動経路やスピン密度の3次元可視化技術の開発（ミクروسケール）

(1) RIETAN-FP・VENUS 統合支援システムの拡充とリチウムイオン伝導体の Li イオンの拡散経路の可視化

平成 23 年度に従来よりも様々な機能を強化した X 線・中性子粉末回折用多目的パターンフィッティング RIETAN-FP 2-1 および、結晶・電子構造の三次元可視化システム VESTA 3 を web 上に公開した (図 1 参照) [4]。本中長期計画中は、さらに、これまで角度分散型中性子粉末回折実験に関して RIETAN-FP・VENUS 統合支援システムが有効であったが、パルス中性子実験にも適用で

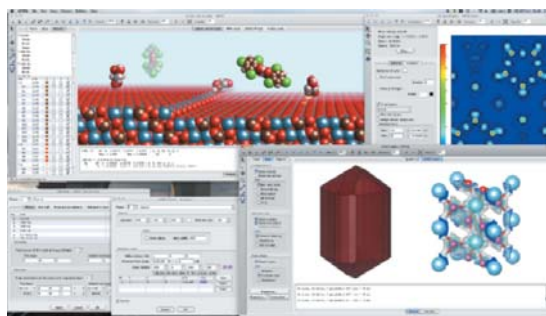


図 1. 結晶構造、電子・核密度等の可視化プログラム (VESTA 3) の公開。

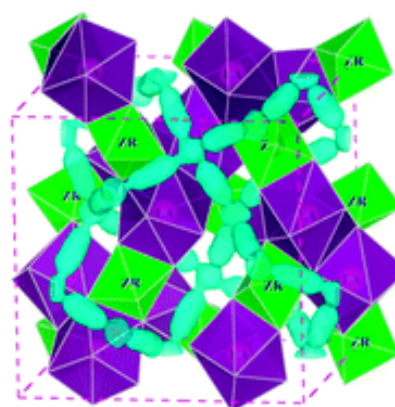


図 2. パルス中性子粉末回折によって明らかとなったリチウムイオン伝導体 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 中の Li^+ イオンの拡散経路 (水色部分)。

きるように RIETAN-FP・VENUS 統合支援システムの拡充を図った。具体的には、GSAS-Alchemy-Dynomia-VESTA の連携プレーにより、パルス中性子粉末回折によるリチウムイオン伝導体 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 中の Li^+ イオンの拡散経路が初めて明らかとなった (図 2 参照) [5]。

参考文献

[4] Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **44.**, 1272 (2011).
 [5] J. Han, J. Zhu, Y. Li, X. Yu, S. Wang, G. Wu, H. Xie, S. C. Vogel, F. Izumi, K. Momma, Y. Kawamura, Y. Huang, J. B. Goodenough, and Y. Zhao, *Chem. Commun.* **48**, 9840 (2012).

【テーマ 2】 メソスケールプロファイリング法の創製

(1) SAXS/SANS 複合利用 (ACV) 法による nano サイズクラスター定量化法の確立

測定の対象となった合金は、1,200°C で加熱後、20°C/s で冷却し、特定温度で保持することで微細な炭化物 (VC) を形成させている。V 無添加合金と比較すると、600°C 以上の保持温度で V 添加による強度上昇が観測される。保持温度 700°C の試料では直径 20nm 程度の円盤形状をもったナノ炭化物 VC が TEM 観察で明瞭に観測された。図 3 に示すように SAXS および SANS プロファイルにもその特徴が現れた。一方、600°C では V 添加による固さ増加が明確に観察できるものの、TEM では炭化物形成の確認が容易ではない。これに対し、小角散乱では SAX、SANS とともに明瞭な散乱が観測された。700°C のプロファイルから決定したサイズは、直径 1nm 程度ときわめて微細である。SAXS と SANS の散乱強度の差はプローブによる散乱長密度 $\Delta \rho$ の違いに起因していることを考慮すると、散乱強度の差は、ナノ炭化物 VC で説

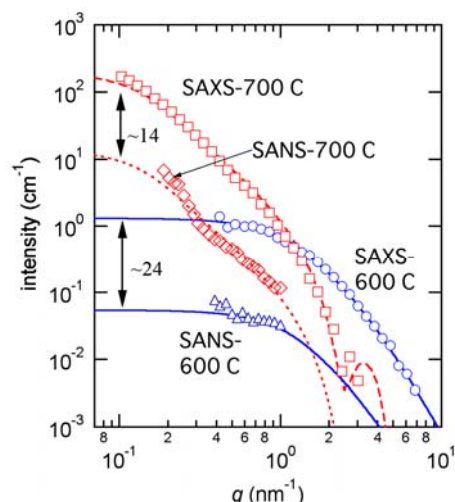


図 3. V を添加した鉄鋼材料の保持温度を変えた時の SANS 及び SAXS プロファイル。

明する事が出来ることがわかった。さらに、600℃の焼き戻し材では直径が約 1nm の極めて微細な析出物と仮定すると、強度比を説明するには、VC が化学量論組成から大きくずれていることになる。このずれを説明するには、多量の Fe (15 at%程度) の雇用を想定する必要がある、1nm というサイズを考慮するとこの微少な組織は析出物の前駆体であると考えられる。ナノサイズクラスター強化とも呼べるこのような現象はこれまで軽金属以外では観測困難であったため、研究例が少ないが、X線と中性子の小角散乱法を用いた ACV 法を用いることで、今後、鉄鋼材料を始めとする多くの系で発見されることが期待される [6]。

参考文献

[6] Y. Oba, S. Koppoju, M. Ohnuma, T. Murakami, H.Hatano, K. Sasakawa, A.Kitahara, J.Suzuki, ISIJ International **51**, 1852 (2011).

(2) 小型小角散乱装置 i-ANS の立ち上げ

理化学研究所の小型中性子源 RANS は 2013 年 1 月よりスタートし、この RANS をコアに鉄鋼材料研究に利用するための研究組織を理研 大竹淑恵研究員、北大古坂道弘教授らとともに鉄鋼協会の研究組織として立ち上げた。また、北大の小型小角散乱装置 i-ANS に小型磁石と He ガスを充填可能な散乱槽を設置し、バックグラウンドの低減を図った。さらにパルス中性子を利用した測定特有の解析を行うための解析コード開発が北大独自に進んだため、ブラックカットオフ以上の波長の中性子を使うことで多重回折効果を含まないプロファイル解析が可能となり、図 4 に示した多孔質純鉄の X 線小角散乱プロファイルと i-ANS を用いて測定したが一致するようになり、小型中性子小角散乱が実用化可能な技術であることを示した。

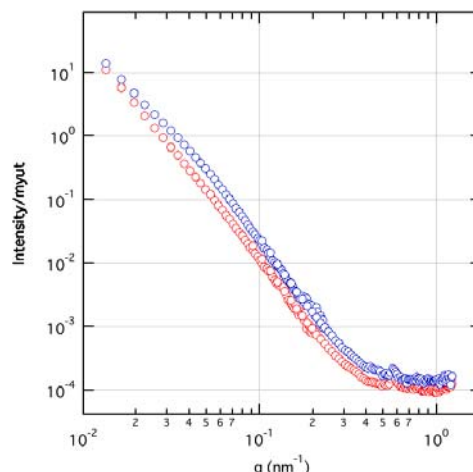


図 4. 多孔質純鉄の X 線小角散乱プロファイル：赤：多孔質純鉄、青：ボールミル後の純鉄。

【テーマ 3】 極限環境下での測定系の開発と材料系への応用

(1) 高温・強磁場中中性子回折プロファイル測定装置の作成

種々の相変態における組織変化に及ぼす磁場の影響を調べることにより、磁場でどの程度組織制御が可能かどうか、さらに磁場による組織制御により材料特性がどのように変化するかどうかを明らかにするため、高温・強磁場中中性子回折プロファイル測定装置を建設した。本装置を用いると、最高 10T の強磁場中において試料を両面からレーザーで加熱し、最高 1,000℃までの加熱が可能であるように設計した。実際に

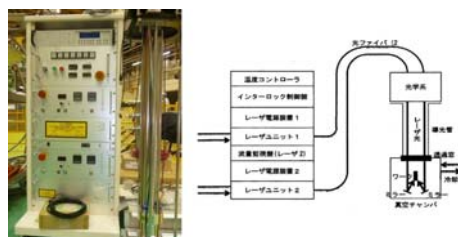


図 5. 高温・強磁場中中性子回折プロファイル測定装置の概観とシステム構造。

は、最低 700°Cまで加熱することが可能であることを確認した (図 5 参照)。加熱は試験片の片側からレーザー照射することにより行った。図 6 は作成した装置とは別の装置を用いて観察した Fe-0.4C の等温変態挙動を示す。この装置は中性子回折プロファイルを測定することはできない。左側が無磁場で 760°C、右側が 10T の磁場中における 780°Cでの組織を示し、上段が 60 分、下段が 120 分等温保持したものである。このように、磁場中で等温保持することにより生成する組織が磁場印加方向に伸長することが分かる。また、磁場を印加しない場合は 780°Cでは変態しないが、磁場を印加すると変態するようになり、磁場印加により変態温度が上昇するとともに変態挙動は促進されることが分かる。これまでの装置ではこれらの試験片を 1 つ 1 つ熱処理して組織観察することにより変態挙動を調べたが、今後は、作成した装置を用いれば変態量の時間変化をその場測定することが可能になる。

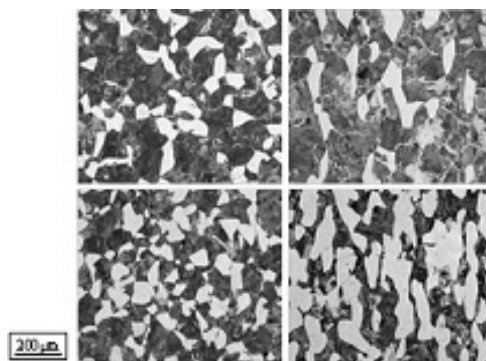


図 6. Fe-0.4C の等温変態に及ぼす磁場効果

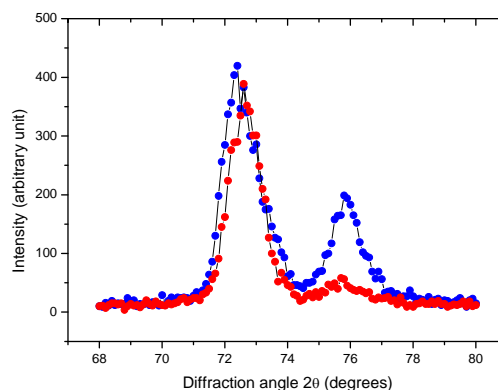


図 7. Fe-0.4C の等温変態に及ぼす磁場効果

具体的な例としては、Fe-Ni-C 系形状記憶合金の磁場効果に適用した。磁場中でマルテンサイト変態させることにより巨大な幅を持つマルテンサイトプレートが生成し、 450×10^{-6} 程

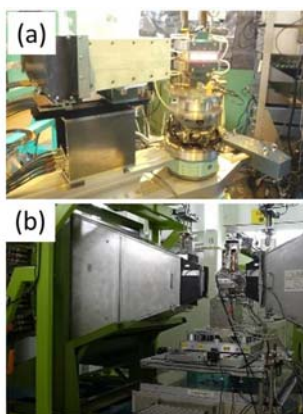


図 8. (a) 開発した中性子実験用雰囲気制御炉の研究用原子炉 JRR-3、(b) 大強度陽子加速器 J-PARC MLF 施設 Takumi に設置された時の写真

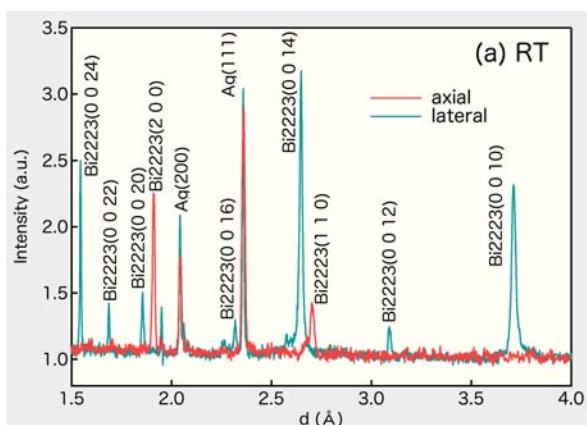


図 9. Bi2223/Ag 線材の中性子散乱スペクトル (利用ビームライン BL19 @MLF/J-PARC)。入射中性子線に対し、水平方向に両 90° 方向にある検出器により、配向した線材の axial 方向と lateral 方向のスペクトルを同時に観測することができる。

度の磁歪が発生し、磁場印加によるマルテンサイトの軸比が減少することが分かった(図7参照)。また第一原理計算により、bcc 鉄中では炭素は T-site より O-site に侵入型に入る方が安定でそのときにマルテンサイトの軸比は実験値とよく一致すること、炭素をいれることにより磁気モーメントが大きくなること、Ni、Al の添加はいずれもマルテンサイトの軸比を大きくすることが分かった。

(2) 高温・高圧炉を用いた Bi 系超伝導線材 in-situ 観測

開発した高温・高圧炉（最高到達温度 1,200°C、最高耐圧 10 気圧）(図 8 参照) を J-PARC に導入した実験を行った。対象物質としては、Bi 系超伝導線材で、線材中での反応過程を解明する目的である。Bi 系線材では Ag で被膜されたテープの中に Bi 系超伝導物質 (Bi2223) が生成される。(図 9) 中性子では被膜である Ag テープを透過し、線材中での反応過程を観測している。実験は、酸素と窒素の混合比を変化し、また、圧力雰囲気を変化させた実験を行った。同じ圧力では、酸素と窒素の混合比の変化、及び、圧力変化に対応し、Bi2223 相の出現比率の変化が観測された。特に、高温雰囲気において、原料の主物質である Bi2212 相が温度とともに配向成長していき、ある温度で Bi2212 相から目的物質である Bi2223 相への入れ替わっていく様子が観測された。また、図 10(a)は、酸素濃度が 10%での実験結果を示すが、温度とともに線材内部の Bi 超伝導相から回折ピークが成長しており、熱処理により超伝導相の配向成長が進んでいることがわかる。但しこの段階では、主に Bi2212 相が成長している。図 10(b)では、酸素濃度が 5%での実験結果で、830°Cでの反応の時間経過を示している。Bi2212 相から Bi2223 相へ入れ替わっていく様子が観測されているこれらの in-situ 観測の成功により、開発した高温・高圧炉が、この系における材料開発に極めて有効であることがわかった。

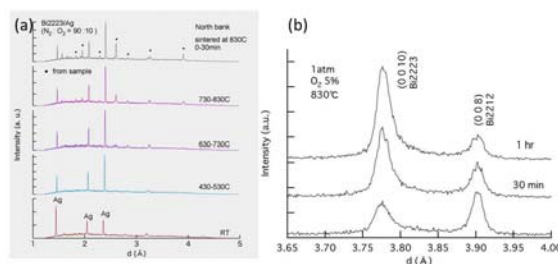


図 10. (a) Bi 系高温超伝導材料 (酸素濃度 10%) の中性子回折パターンの温度変化、(b) Bi 系高温超伝導材料 (酸素濃度 5%) における温度変化。

(3) 三角格子反強磁性体 CuFeO₂ の高圧下中性子回折研究

高圧・高磁場・極低温下における極限環境下での新規物性特性発現を目指して、パルス中性子回折用のハイブリッドアンビルセルを原子力研究開発機構とともに開発した(図 11 (a))。中性子ビーム回折線を広く取れるように SiC と WC の対向アンビルを用いたハイブリッド型アンビルセルを採用した。従来の問題点の 1 つとして、圧力発生部での散乱中性子線によって、SN 比が大きく取れなかったが、

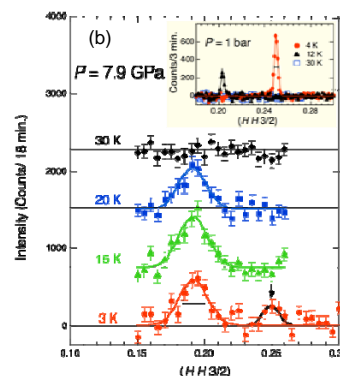


図 11. (a) ハイブリッドアンビルセルの外観、(b) ハイブリッドアンビルセルを用いて 7.9 GPa の圧力下において、マルチフェロイック材料 CuFeO₂ の圧力誘起磁気秩序相の発見。

BN シールドによるコリメーターを挿入することで、SN 比を大幅に改善することに成功した。

次に、本アンビルを用いて、マルチフェロイック材料に応用した例を示す。フラストレーションを内包する三角格子反強磁性体 CuFeO_2 は、磁気的な基底状態を実現する際に、自発的に結晶格子が歪みフラストレーションを解消することが知られている。

我々は、高圧力によって自発的な結晶格子歪みを抑制することによって常圧とは異なった磁気秩序状態が発現することを期待して、本ハイブリッドアンビルセルを用いて、7.9 GPa までの中性子回折実験を行った。図 11(b) に示したように、常圧で観測された

コメンシュレートな磁気伝播波数が、7.9 GPa でインコメンシュレートとなることを見いだした。これはフラストレーション系磁性体における高圧力誘起コメンシュレート、インコメンシュレート相転移を観測した初めての例である [7]。

さらに、英国の大型パルス中性子源 ISIS の冷中性子 TOF 回折系 WISH において、高圧力下中性子回折実験の環境を構築した。[8] また、それを用いた中性子回折実験により、図 12 に示したようなマルチフェロイック材料 CuFeO_2 における圧力誘起強誘電相の存在を発見した。[9] また、圧力誘起強誘電分極が報告されたマルチフェロイック TbMnO_3 に対しても高圧・低温・高磁場の複合極限環境下での中性子回折実験に成功し、巨大電気分極の発現機構を解明した。[10]

参考文献

- [7] N. Terada, T. Osakabe and H. Kitazawa, *Phys. Rev. B* **83**, 020403(R) (2011).
- [8] N. Terada, *Journal of the Japanese Society of Neutron Scattering*, **26**, No.2, 91 (2016).
- [9] N. Terada, D. D. Khalyavin, P. Manuel, T. Osakabe, P. G. Radaelli, and H. Kitazawa, *Phys. Rev. B* **89**, 220403(R) (2014).
- [10] N. Terada, D. D. Khalyavin, P. Manuel, T. Osakabe, A. Kikkawa, and H. Kitazawa, *Phys. Rev. B* **94**, 081104(R) (2016).

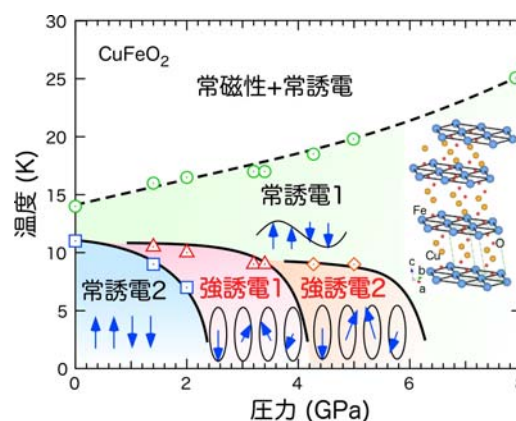


図 12. マルチフェロイック CuFeO_2 の温度-圧力磁気誘電相図。[2]

【テーマ 4】 深部ナノ構造の経時・経年変化の評価法の確立

(1) 磁性流体に対する中性子・X線マルチスケール解析技術の開発

現在、そのがんイメージング・温熱治療への利用が検討されている磁鉄鉱ナノ粒子を重水素化トルエンに分散させた磁性流体の直流磁場応答及び小角領域における中性子とX線とのコントラストバリエーションを調べた。実験は、茨城県東海村の大強度陽子加速器施設 (J-PARC) 内の大強度型中性子小角散乱装置 大観及び物質・材料研究機構に設置された小角X線散乱装置を用いて行った。図13にその結果の代表例を示す。まず、この図から、散乱ベクトル $q = 1 \text{ nm}^{-1}$ 付近に中性子とX線のプロファイルに大きな違いがある領域が存在することがわかる。これは、X線では重水素化トルエンと軽水素を含む有機系界面活性剤との間にコントラストがほとんど存在しないのに対して、中性子は水素の同位体間で散乱長が大きく異なることに由来する変化であり、これから界面活性剤の層厚が推定できた。また、X線のコントラストは電子の多い磁鉄鉱のコアと周囲の有機物との境界面から生じており、解析からコアの大きさは約7 nmと推定できた。これは透過電子顕微鏡による観察結果とよく一致する。一方、 q の小さな領域でも散乱強度は q の低下とともに増していく。これは、比較的分散性がよいと考えられてきたこの試料でもやや大きな構造が形成されていることを示している。磁場への応答は主にこの q 領域に現れており、直流・交流磁場印加の影響を調べるにはより小角領域における実験も重要であることがわかった。

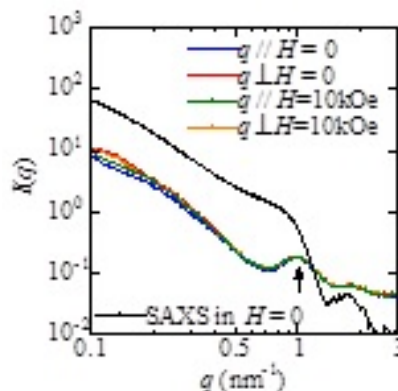


図13. マグネタイトナノ粒子の中性子小角散乱プロファイル。比較のためにX線小角散乱プロファイルもプロットされている。

【テーマ5】 中性子散乱法による機能特性メカニズムの解明と新規機能性材料の創製

(1) 熱電材料 CuFeS₂ の磁気構造の解明

Tsujii らは、天然の鉱物としても知られる CuFeS₂ にキャリアドーピングを行うことによって、高い熱電出力因子が得られることを見出した[11]。この系では、Fe の反強磁性磁気モーメントとキャリアの結合によって電子の有効質量が増大したことが高い熱電特性をもたらしたと考えられている。粉末中性子回折により CuFeS₂ 系材料の構造解析を行うことにより構造、磁気構造の変化が ZT に与える影響を調べ、高性能熱電材料の開発指針を得ることを目標とする。米国オークリッジ国立研究所スパレーション中性子源 (SNS) に整備された粉末

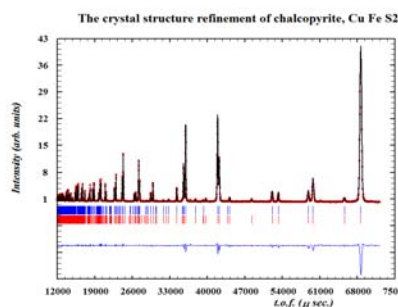


図14 (a). CuFeS₂ の TOF による粉末中性子回折の結果とリートベルト解析結果。

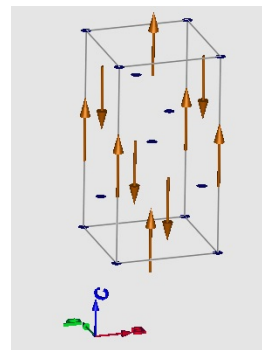


図14 (b). 解析結果により得られた CuFeS₂ の磁気構造。

中性子回折装置 (POWGEN) を用いて、新規熱電材料 CuFeS_2 の粉末中性子回折実験を行い、磁気構造を調べた。図 14(a) に測定されたデータの例と、FullProf によるリートベルト解析結果を示す。 CuFeS_2 では磁気反射が結晶構造の反射ピークと同じ位置に現れるためデータ強度が不十分だと解析が困難になるが、SNS では非常に大きな強度の信号を得ることができた。解析の結果、図 14(b) のような磁気構造が求められた。キャリアドープを行った試料の磁気構造は現在解析を進めている。

参考文献

[11] N. Tsujii and T. Mori, Appl. Phys. Exp. 6 (2013) 043001.

(2) 液体水素用磁気熱量材料 Ho_3Pd_2 の巨大磁気熱量効果発現メカニズムの解明と材料開発

Ho_3Pd_2 は、立方晶系 Dy_3Pd_2 型結晶構造をとるが、磁性を担う磁性イオン Ho^{3+} は、結晶学的に 3 つのサイトを占めている。Samanta 等は磁化測定の結果から Ho_3Pd_2 は反強磁性転移をし、転移点 ($T_c=28.5$ K) 近傍で非常に大きな磁気熱量効果 (MCE) を示すと報告をした。我々の多結晶試料を用いた磁化測定の結果を見る限りは、どちらかという Ho_3Pd_2 は強磁性的な振る舞いをしており、Ho の磁気モーメントは 5 K において $6.5 \mu_B/\text{Ho}$ となった。この結果を踏まえ、東海村の研究炉 JRR-3 の 3 台の回折計 HRPD、MUSASI、LTAS さらには、スイス PSI にあるスパレーション中性子施設 SINQ の回折計 DMC を用いて粉末中性子回折実験を行った。 Ho_3Pd_2 が (反) 強磁性的な振る舞いをするのであれば、相転移点以下でそれを示す明確な磁気ブラッグピークが出現するはずである。しかし、図 15 に示す様にシャープな磁気ブラッグは観測されず散漫散乱的なブロードなピークが観測された。しかし、ダイレクトビームに近い 2θ が低角の領域において急激に立ちあがるピークが観測された。転移温度以下でこのピークは急激に発達するが 100 K 以下からショートレンジオーダーの磁気秩序が発達していると思われる結果が得られた。

そこで、散漫散乱の原因を探るため、冷中性子用三軸分光器 LTAS を用いた回折

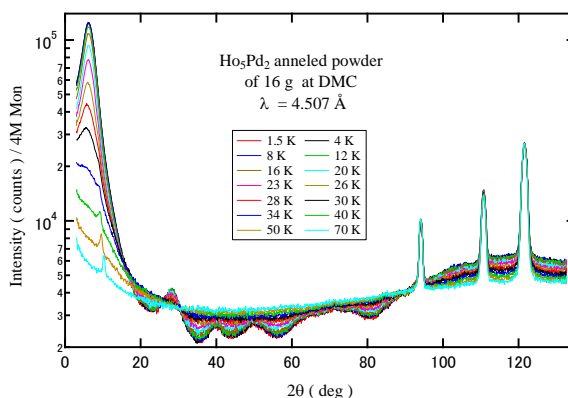


図 15. Ho_3Pd_2 の中性子粉末回折パターンの温度変化。

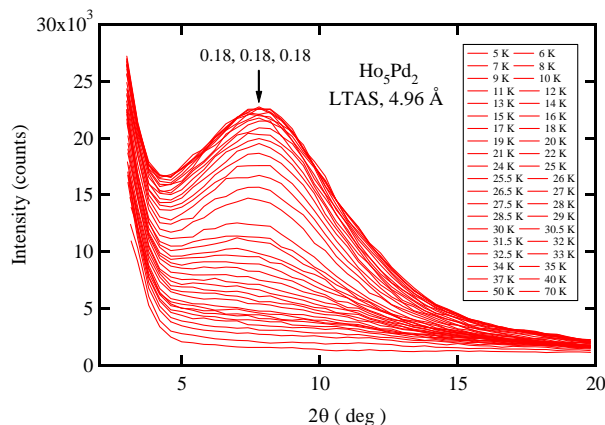


図 16. Ho_3Pd_2 の中性子粉末回折パターンの温度変化。

実験によって、短距離相関（相関長は R1-R1 距離の約 20 倍程度の長さ）をもった不整合な構造 ($k = \delta, \delta, \delta$ ($\delta \sim 0.18$)) をとっていることが判明した (図 16 参照)。この回折ピークの積分強度の温度変化は転移温度より高い温度約 100K から増加し始め、磁気転移は通常の反強磁性転移ではなく、希薄磁性合金 $\text{Pd}_{1-x}\text{Cr}_x$ で議論されているクラスターガラス的な転移である事を強く示唆する。つまり、この磁気転移は希土類イオンが本質的に欠陥を有している事に起因していると思われる。

(3) 新規リチウムイオン二次電池正極材料 $\text{Li}_{1.95}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$ の充放電特性と結晶構造

リチウムイオン二次電池の正極として Li_2MnO_3 型構造を持つ $\text{Li}_{1.95}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$ は、従来の LiCoO_2 正極物質が充放電の繰り返しにより容量が劣化するのと異なり、初期の充放電サイクルの 10 回程度の繰り返しで、容量が 46 mAhg^{-1} から 197 mAhg^{-1} にまで大幅に向上し、その後の充放電の繰り返しにおいても 2%程度しか容量の劣化が見られない。図 17 の粉末中性子回折パターンより充放電前の結晶構造を解析すると、 Li_2MnO_3 と同じ単斜晶 (空間群 $C2/m$) であるが、Mn-O 層内の Mn と Li の秩序配列が乱れて、Mn と Li の相互置換が発生し、六方晶 ($R-3m$) からの歪みの度合いが緩和されているように見える。充放電を繰り返すと、構造は六方晶 ($R-3m$) に変化して、単斜晶の構造のときには見られなかった $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ の酸化還元反応が誘起され、容量の大幅な向上の要因となったと考えられる。

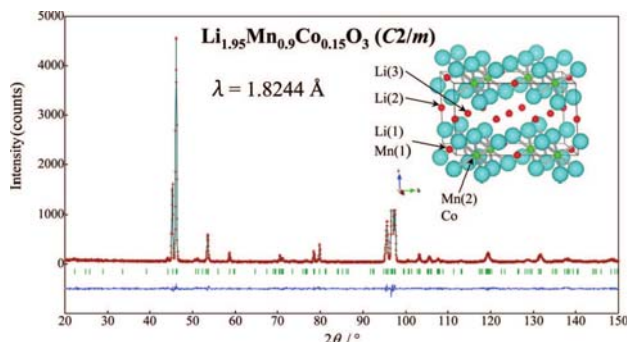


図 17. 新規リチウムイオン二次電池正極材料 $\text{Li}_{1.95}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$ の粉末中性子回折パターン。

(4) 量子スピン系・強相関電子系物質

① 中性子散乱を利用した $\text{SrM}_3\text{P}_4\text{O}_{14}$ ($M = \text{Mn}$ or Co) の磁性研究

結晶構造は同じなのに、含まれる磁性イオンが異なるだけで、磁性が大きく異なることがある。磁性イオン間距離のわずかな違いや、交換相互作用を媒介する陰イオン位置のわずかな違いのために、交換相互作用が異なり、磁性が大きく異なると考えられる。中性子散乱を利用して磁気構造を決めることで、交換相互作用に関する情報が得られ、磁性が大きく異なる理由を調べることができる。

結晶構造から $\text{SrM}_3\text{P}_4\text{O}_{14}$ のスピン系は、 J_1 - J_1 - J_2 というパターンを持つ 3 倍周期鎖であることが期待される (J_1 と J_2 は交換相互作用)。 $M = \text{Mn}^{2+}$ (スピン 5/2) の場合、磁化曲線に 1/3 量子磁化プラトーが見られ、低温で自発

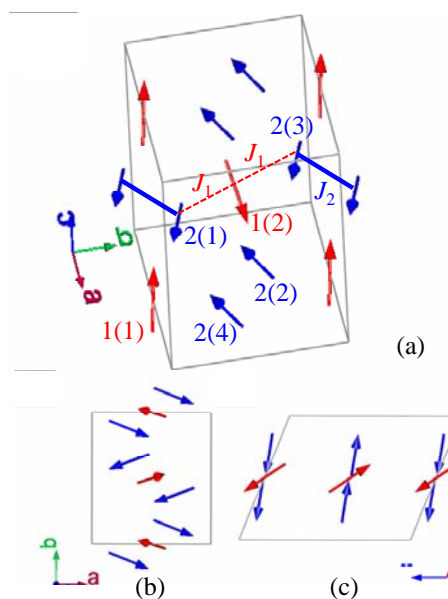


図 18. $\text{SrCo}_3\text{P}_4\text{O}_{14}$ の磁気構造。

磁化の無い磁気秩序が現れる。一方、 $M = \text{Co}^{2+}$ (スピン 3/2) の場合、磁化曲線に量子磁化プラトーが見られず、低温で自発磁化を持つ反強磁性秩序が現れる。平成 23 年度の成果として、 $\text{SrMn}_3\text{P}_4\text{O}_{14}$ では、 J_1 と J_2 がともに反強磁性相互作用で、 J_1 のほうが大きいことが判った。1/3 量子磁化プラトーは J_1 の作る反強磁性トライマー (スピン 3 個からなる) で説明できる。螺旋磁気構造が現れるために自発磁化が生じない。

$\text{SrCo}_3\text{P}_4\text{O}_{14}$ の中性子粉末回折法にて磁気構造を調べた[12]。結果を図 18 に示す。Mn の場合とは異なり、 J_1 と J_2 がともに強磁性相互作用で、 J_2 のほうが大きいことが判った。強磁性ダイマー (スピン 2 個) とモノマー (スピン 1 個) の組み合わせと見なせるので、量子磁化プラトーは現れない。スピン磁気モーメントの a と c 成分は反強磁性的に並ぶが、 b 成分は強磁性的に並ぶ傾角反強磁性秩序が現れるので、自発磁化が発生することが判った。

参考文献

[12] M. Hase, V. Y. Pomjakushin, A. Dönni, and H. Kitazawa, Journal of the Physical Society of Japan **81** (2012) 064702.

②マルチフェロイック物質 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の磁気構造の決定

室温での空間群は $Pnma$ と報告されている。我々は X 線粉末回折測定を行い、 $Pnma$ の禁制反射を観測した。正しい空間群は $P2_1/m$ である。中性子粉末回折の結果を $P2_1/m$ に基づいて解析し、磁気構造を決めた。この物質では、 Cu^{2+} イオンがスピン 1/2 を持ち、スピンドイマー (2 つのスピンの対) とスピん鎖が形成される。ダイマー上のスピン磁気モーメントが右図のような磁気構造を形成する[13]。鎖上のスピンも秩序化していると考えられるが、その大きさは測定限界以下であった。ダイマーと鎖の磁気モーメントの既約表現が異なると考え、最終的に、秩序状態の磁気空間群は Pm' 、空間群は Pm という結果を得た。ac 面内の電気分極と自発磁化を説明できる。なお、 $Pnma$ に基づいた解析では、これらのことは説明できなかった。

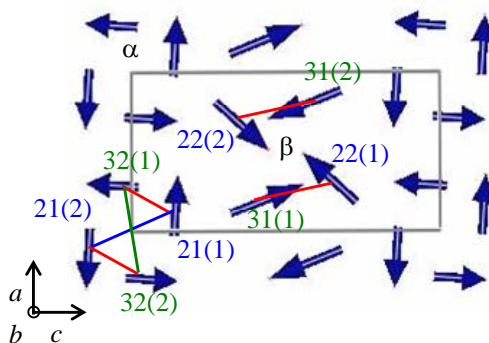


図 19. $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の磁気構造

参考文献

[13] M. Hase, H. Kuroe, V. Y. Pomjakushin, L. Keller, R. Tamura, N. Terada, Y. Matsushita, A. Dönni, and T. Sekine, Phys. Rev. B **92**, 054425(2015).

③ デラフォサイト酸化物 CuFeO_2 の非磁性原子 Cu を Ag に置換することで磁性・誘電特性の制御に成功

NIMS の超高压合成装置を用い、デラフォサイト酸化物 CuFeO_2 の非磁性 Cu イオンを Ag イオンに完全に置き換えた良質な AgFeO_2 試料を合成することに成功し、磁場がない環境で強誘電分極が発現することを明らかにした[14]。また、英国のラザフォード・アプルトン研究所のグループと共同で高分解能中性子回折実験に取り組んだ結果、図 20 に示す様に、 AgFeO_2 の磁気構造は CuFeO_2 のコリニア構造とは大きく異なるサイクロイド磁気構造であることがわかり、強誘電分極がこのサイクロイド磁気構造を起源とし生じている（逆 Dzyaloshinsky-Moriya 効果）ことを明らかにした。本研究では、磁気強誘電性とあまり関係がないと考えられていた非磁性原子を置換することによってマルチフェロイクス性（強誘電分極）を発現させることができた。 AgFeO_2 自体の強誘電性は、9K 以下という低温でしか発現しないため、すぐに実用に直結するわけではないが、材料探索に新しい指針を与えることで、室温動作するマルチフェロイック材料探索に新しい側面を与えるとともに、次世代大容量記憶メモリ、エネルギー変換デバイス開発に大きく貢献すると期待される。

参考文献

[14] N. Terada, D. D. Khalyavin, P. Manuel, Y. Tsujimoto, K. Knight, P. G. Radaelli, H. S. Suzuki, and H. Kitazawa, Phys. Rev. Lett. **109** (2012) 097203.

(5) スピントロニクスオーバー系の臨界現象の理論的解明

スピントロニクスオーバー系などでは、外部刺激により low spin (LS) 相とより大きな体積を持つ high spin (HS) 相の間で状態が変化する。しばしば、その変化の途中で、LS 分子と HS 分子が交互に並んだ antiferromagnetic-like (AF-like) 相が現れる。本研究では、弾性相互作用に短距

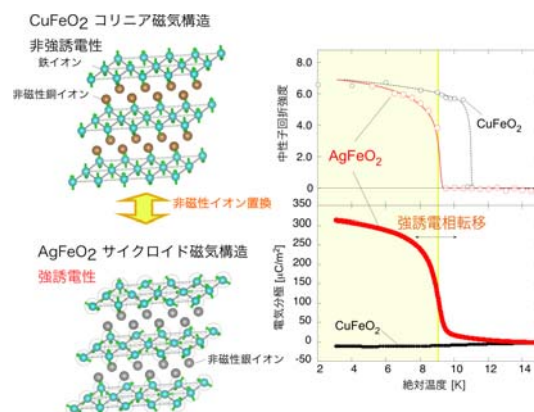


図 20. (左) 非誘電性 CuFeO_2 の磁気構造 (コリニア)、強誘電性 AgFeO_2 の磁気構造 (サイクロイド)。中性子磁気回折強度と強誘電分極の温度変化。

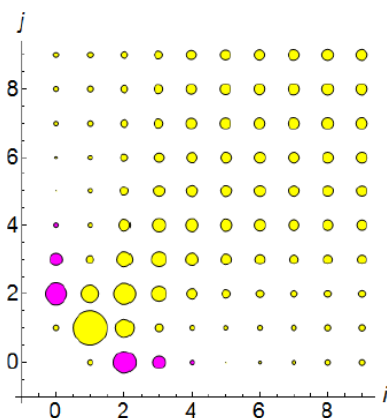


図 21 (a). ferromagnetic-like 秩序の長距離相関。臨界点よりやや高温。

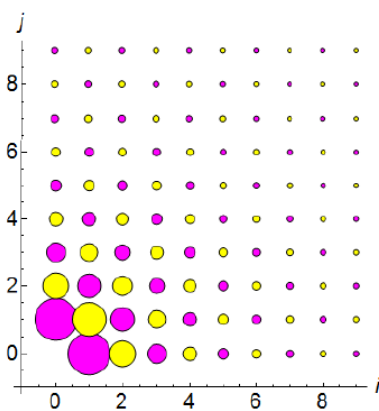


図 21 (b). antiferromagnetic-like 秩序の短距離相関。臨界点よりやや高側。

離相互作用を加えた系における臨界現象を調べることにより、ferromagnetic-like な相転移 (HS または LS 相への変化) と AF-like 相への転移では、協力的相互作用の性質が異なることを明らかにした。

ferromagnetic-like な相転移の場合は、弾性相互作用による長距離相互作用が本質的(図 21(a))となり、相転移は平均場的に起こり、有限の大きさのドメイン構造が現れる。これに対して、antiferromagnetic-like な相転移の場合、弾性相互作用による長距離相互作用は、秩序形成に本質的な寄与をせず(図 21(b))、短距離相互作用によるドメイン構造が現れ Ising 的な相転移が起こる。短距離相互作用パラメータに対する相図も示し、二種類の秩序形成における両相互作用の役割について重要な知見を得た。

3. 5. 5 展望

ご存じの様に 2011 年 3 月の東日本大震災によって、日本の中性子施設である定常炉 JRR-3 とパルス中性子施設 J-PAC MLF は大きく影響を受けた。JRR-3 は今でも再開が出来ておらず、J-PARC MLF は、約 1 年後に再稼働したものの、水銀ターゲットの問題で未だに当初の目標であった 1MW の 15%程度にしか達していない。従って、当該研究期間中は、J-PARC MLF、海外の中性子施設 ISIS (英)、PSI (スイス)、SNS(米)等を利用しながら、燃料電池、リチウムイオン電池、マルチフェロイック材料、量子スピン物質、磁気冷凍材料等の研究を展開してきた。2017 年度から始まった中長期計画においても、2018 年度末に予定されている JRR-3 の再稼働までは、しばらくこれまでと同じ様な状況で我慢することとなる。一方、2016 年度よりスタートした ANSTO (豪) との中性子共同研究に加え、理研、北大、産総研との小型中性子源に関する研究を新たに展開する予定であり、オペランド計測オペランド計測と複合量子ビーム技術を併用したマルチスケール技術、データ科学をキーワードとして中性子を使った材料研究を牽引していきたい。

また、本中長期計画では、何人かのメンバーが交代になった。特に、RIETAN-FP や VESTA 開発を中心的に進めていた泉博士、門馬博士がそれぞれ中期計画の途中で、定年退職、他研究機関への転出のため、本サブテーマでの活動は途中で終了したが、引き続き開発は独自に進められている。被引用件数は今でも高い数字を維持していることが分かる(図 22 参照)様に、今でもデファクトスタンダードの地位を保っている。さらに、泉博士には、現在、文部科学省の委託事業「人材育成プログラム Nanotech CUPAL」

(H26~H33 年度) で、構造解析の講師を務めていただき、次期プロジェクトの下支えとして、活躍していただいている。今後は、コンピュータのさらなる進化に伴い、非晶質から決勝までを統一的に扱えるソフト開発や、未知構造から構造解析に自動的に解析できるソフトなど、若い研究者がこれらの資産を受け継いで、開発する余地

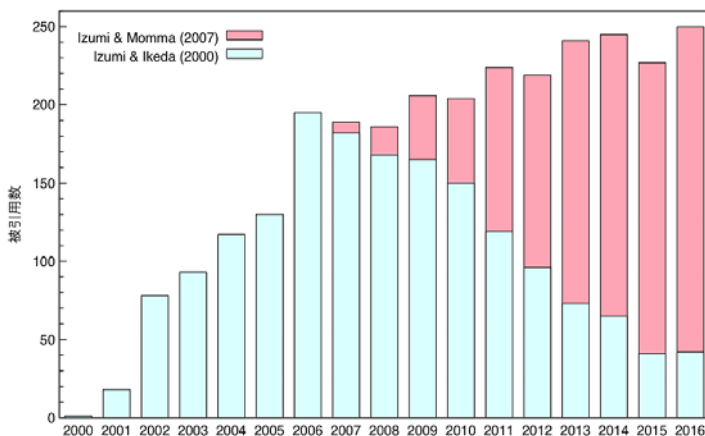


図 22. Rietan に関する論文 2 報の被引用数の年次変化。

NIMS 先端材料計測技術の開発と応用

は大いにあると思われる。

さらに、ACV 法の提案者であり、精力的に小核散乱を使った材料研究開発を行ってきた大沼博士も、本中期計画中に大学に転出されたため、NIMS の小核散乱技術開発のポテンシャルは一時的に下がったが、間宮博士が受け継いだことで、オペランド計測へと更なる発展が期待される。

一方、中性子散乱研究は、長谷博士が、2018 年度末定年退職を予定している北澤の後を継いで、2017 年度から中性子散乱グループを引き受けることとなり、更なる中性子を利用した物質・材料研究に挑もうとしている。特に、高圧下の中性子散乱研究は、寺田博士によって、次期中長期計画において、偏極中性子を用いた偏極解析によって 3 次元磁気構造研究に受け継がれている。ここでは、これまで開発されてきたハイブリッドアンビルセルの非磁性化に取り組んでいる。また、茂筑博士によるリチウム 2 次電池のオペランド研究はますます発展を遂げることと期待される。