

## Temperature- and hole-doping-induced metal–insulator transitions via symmetry breaking in a cobaltite

Ping Miao<sup>1</sup>, Xiaohuan Lin<sup>3</sup>, Sanghyun Lee<sup>1</sup>, Yoshihisa Ishikawa<sup>1</sup>, Shuki Torii<sup>1</sup>, Masao Yonemura<sup>1,2</sup>, Tetsuro Ueno<sup>1</sup>, Nobuhito Inami<sup>1</sup>, Kanta Ono<sup>1</sup>, Yinxia Wang<sup>3</sup> and Takashi Kamiyama<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>IMSS, KEK. <sup>2</sup> Dept. of Mater. Struct. Sci., Sokendai. <sup>3</sup>Coll. of chem. and Mol. Eng, Peking Univ.

Metal-insulator Transition (MIT) is a kind of phenomenon demonstrating huge resistivity changes, and has been widely observed in strongly correlated systems. It is often found accompanied with breaking of the charge, spin and/or orbital degrees of freedom. In cobaltites, the competition between crystal field (CF), on-site Coulomb correlations, and the intra-atomic exchange energies leads to an spin-state degree of freedoms (SSDFs) for Co<sup>3+</sup> ions in terms of three possible spin states: the low spin state (LS,  $t_{2g}^6 e_g^0$ ), the intermediate spin state (IS,  $t_{2g}^5 e_g^1$ ), and the high spin state (HS,  $t_{2g}^4 e_g^2$ ). The MIT in RBaCo<sub>2</sub>O<sub>5.5+x</sub> can be induced by temperature, pressure and also hole doping. The temperature induced MIT was observed in the paramagnetic phase of RBaCo<sub>2</sub>O<sub>5.5</sub> in conjunction with a concurrent anomaly in the inverse magnetic susceptibility that is generally attributed to the spin-state transition (SST). However, no satisfactory mechanism has been established for elucidating the correlation between the spin-state degree of freedom and the MIT. Moreover, consensus hasn't been reached on the detailed crystal structure of RBaCo<sub>2</sub>O<sub>5.5+x</sub>. To investigate the nature of the MITs in RBaCo<sub>2</sub>O<sub>5.5+x</sub>, we have carried out a multi-probe study on PrBaCo<sub>2</sub>O<sub>5.5+x</sub> ( $0 \leq x \leq 0.24$ ) polycrystalline samples using neutron, electron and X-ray beams.

Through careful structural study, we found a unified mechanism that dominates the temperature- and hole-doping-induced MITs in the PrBaCo<sub>2</sub>O<sub>5.5+x</sub> system. Specifically, this mechanism involves symmetry breaking coupled with a spin-state ordering (SSO) in the paramagnetic phase. We find that the spatial distribution of spin-state can be affected by tuning both the temperature and hole-doping fraction. This result reveals a complex Co 3d - O 2p hybridization in PrBaCo<sub>2</sub>O<sub>5.5+x</sub>, which may also occur in other systems with SSDFs.

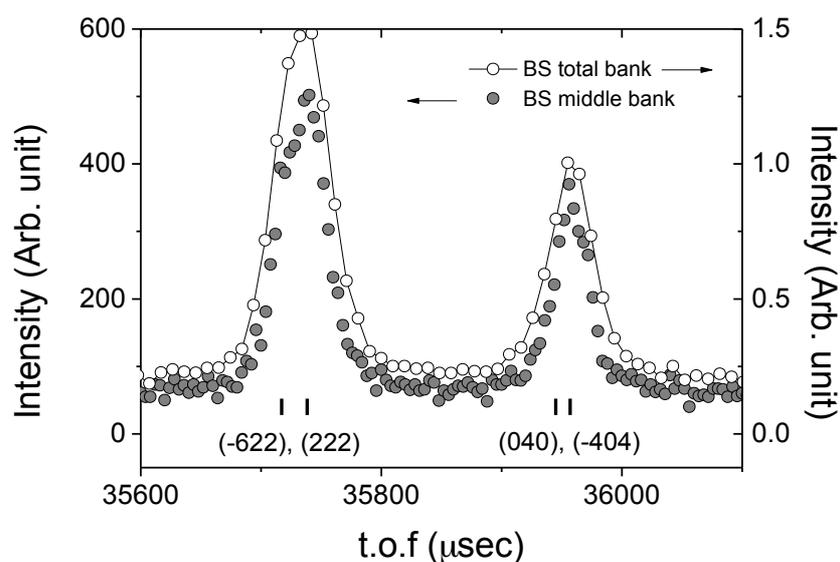
## CoO monoclinic peak splitting by SuperHRPD

Sanghyun Lee<sup>1</sup>, Yoshihisa Ishikawa<sup>1</sup>, Ping Miao<sup>1,2</sup>, Shuki Torii<sup>1,3</sup>, Toru Ishigaki<sup>4</sup>,  
Takashi Kamiyama<sup>1,2,3</sup>, Masao Yonemura<sup>1,2</sup>

1 IMSS, KENS, KEK, 2 Sokendai, 3 J-PARC, 4 Ibaraki University

High-resolution powder neutron diffractometer is unique tool to study unexplored physical mechanism which is inaccessible by typical powder neutron diffractometer in condensed matter physics and material science. In contrast to single crystal neutron diffractometer, we can employ it to determine both crystal and magnetic structure precisely without ferroelastic domain problem which is usually happened in structural phase transition. Thus, high-resolution powder neutron diffractometer has the advantage to study phase transition problem.

Super High Resolution Powder Diffractometer(SuperHRPD, BL08) has been installed and operated at MLF, J-PARC [1,2]. The best resolution  $\Delta d/d=0.035\%$  is comparable with synchrotron X-ray diffraction. Here, we employed this unparalleled powder neutron diffractometer and found CoO monoclinic peak splitting which couldn't detectable by typical powder neutron diffractometer. The monoclinic peak splitting is essential to solve the debate of CoO phase transition mechanism [3].



- [1] S. Torii *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, SB020 (2011)
- [2] S. Torii *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. **502**, 012052 (2014)
- [3] S. Lee *et al.*, accepted in Phys. Rev. B (2016)

## 全散乱法による水素化物の規則-不規則構造解析 Analysis of ordered/disordered structure in hydrides with total scattering technique

大友季哉<sup>1,10</sup>、池田一貴<sup>1</sup>、大下英敏<sup>1</sup>、金子直勝<sup>1</sup>、本田孝志<sup>1</sup>、鈴谷賢太郎<sup>2</sup>、川北至信<sup>2</sup>、社本真一<sup>3</sup>、樹神克明<sup>3</sup>、福永俊晴<sup>4</sup>、小野寺陽平<sup>4</sup>、森一広<sup>4</sup>、亀田恭男<sup>5</sup>、山口敏男<sup>6</sup>、吉田亨次<sup>6</sup>、丸山健二<sup>7</sup>、中村優美子<sup>8</sup>、榊浩司<sup>8</sup>、Hyunjeong Kim<sup>8</sup>、町田晃彦<sup>3</sup>、服部高典<sup>2</sup>、伊藤恵司<sup>9</sup>、藤崎布美佳<sup>10</sup>

1 KEK 物構研、2 JAEA J-PARC センター、3 JAEA 量子ビーム応用研究部門、4 京大原子炉実験所、5 山形大 理、6 福岡大 理、7 新潟大 理、8 産総研 エネルギー技術研究部門、9 岡山大 教育、10 総研大

物質中の水素は、生命活動から新規材料まで、様々な物性や機能を誘起する元素である。中性子は水素(プロトン)を高精度で観測しうる量子ビームであり、とくに物質中の水素-水素相関の観測においては唯一のプローブと言える。中性子全散乱法は、液体、非晶質を始めとして結晶における不規則構造の解析が可能である。本 S1 課題は、J-PARC 物質・生命科学実験施設に設置した高強度全散乱装置(NOVA)において、全散乱法を用いて規則-不規則構造の観測により、水素貯蔵材料における水素貯蔵メカニズムの基盤研究を行うとともに、多彩な物質の物性・機能の構造的な起源を全散乱法により解明することを目指している。

平成 27 年度までに、高圧水素ガス実験用耐圧容器の開発、トッピング型クライオスタットの整備などのハードウェア整備、S(Q)補正ソフトウェアの整備と配布などの基盤技術の高度化を行った。これらを用いた水素化物の研究として、 $\text{NaAlD}_4$  における水素吸蔵放出反応プロセスのその場観測、合金系水素貯蔵材料の水素化特性と構造との相関、新規水素化物の構造解析などを行った。また、超イオン伝導体(ガラス、結晶)のイオン伝導経路の解明、希薄電解質溶液中のイオンの溶媒和構造等を通じて、全散乱測定データを用いた構造モデリング手法の高度化を進めた。

## 中性子スピネコー分光器群(VIN ROSE)の 建設状況

### Construction and Development of Village of Neutron Resonance of Spin Echo (VIN ROSE)

日野正裕<sup>1</sup>、遠藤仁<sup>2</sup>、小田達郎<sup>3</sup>、山田悟史<sup>2</sup>、瀬戸秀紀<sup>2</sup>、川端祐司<sup>1</sup>

1 京大原子炉実験所、2 KEK-中性子、3 京大工

京都大学とKEKの連携で現在J-PARC/MLFのBL06に建設中の中性子共鳴スピネコー分光器群“VIN ROSE”に関して発表する。BL06では、ビームを2分割することでNRSE (Neutron Resonance Spin Echo)とMIEZE (Modulated Intensity by Zero Effort)という2台の中性子共鳴スピネコー分光器を設置する。中性子スピネコー法では、中性子スピンという自由度を用いることで、中性子の波長分散に依らずに散乱前後の非弾性散乱過程による中性子のエネルギー変化の測定が可能であり、また中性子非弾性散乱測定法において最高のエネルギー分解能のピコ電子ボルトを達成している。BL06では2014年4月に中性子ビームを受け入れ、以後コミッショニングを進めている。2015年度に中性子導管の性能評価を行い、偏極ビームの取り出しを経て2015年3月にはMIEZE型分光器でスピネコーシグナルの観測に成功した。NRSE分光器では、MIEZE型分光器と同様にビームの取り出しに成功し、MPPCを用いた2次元検出器の試験や回転楕円形ミラーによる中性子ビーム集光実験を実施した。

当日は、現時点におけるコミッショニングの進捗状況と、今後の予定、並びに展開可能なサイエンスの概略に関して発表する。



MLF/BL06の外観

## 中性子反射率計 SOFIA における集光ミラー・検出器の開発 Development of Focusing Mirror and Detector for Neutron Reflectometer SOFIA

山田悟史<sup>1</sup>, 細畠拓也<sup>2</sup>, 日野正裕<sup>3</sup>, 藤原健<sup>4</sup>, 武田晋<sup>5</sup>, 郭江<sup>2</sup>, 佐藤節夫<sup>1</sup>,  
瀬谷智洋<sup>1</sup>, 森田晋也<sup>6</sup>, 小田達郎<sup>3</sup>, 加藤純一<sup>2</sup>, 山形豊<sup>2</sup>, 古坂道弘<sup>5</sup>  
<sup>1</sup>KEK, <sup>2</sup>理研, <sup>3</sup>京大, <sup>4</sup>産総研, <sup>5</sup>北大, <sup>6</sup>東京電機大

中性子反射率法は物質の界面で反射された中性子を計測し、その干渉を利用することによって数 nm～数百 nm スケールにおける深さ方向に対する散乱振幅密度の分布を観察する手法である。中性子は物質透過性が著しく高く、物質に内在する「埋もれた界面」を容易に評価することが可能な上、重水素化ラベル法を用いることによって特定の部位にコントラストを付けて観測できるというメリットがある。

J-PARC MLF の BL16 に設置された試料水平型中性子反射率計 SOFIA は大強度パルス中性子ビームを生かした短時間測定と低いバックグラウンドを特徴とする装置である。また、2次元検出器を利用した入射角分布の補正や非鏡面反射測定やダブルフレームモードを利用した時分割測定における wide-Q 領域測定、測定プログラムにおける入射ビーム強度に対する最適化や試料アライメントの自動化などを実装しており、高いスループットと利便性を兼ね備えている。一方、光学系や検出器についてはそれぞれダブルスリットコリメーションと <sup>6</sup>LiF/ZnS シンチレーターを採用したコンサバティブなもので、改良の余地が残されている。これに対し、我々は現在集光ミラーによる光学系、および <sup>10</sup>B コンバーターと GEM を組み合わせた検出器の開発を行っている。

集光ミラーによる光学系は一次元楕円ミラーを用いて試料集光を行うことにより、小さな面積の試料に対して大きな発散のビームを利用することを目的とする。これは、ビームサイズと同時にビーム発散も同時に小さくする必要のあるダブルスリットコリメーションに対する大きなアドバンテージで、固液界面など試料の一部にしかビームを照射できないような測定において測定効率の向上が期待できる。我々は、集光ミラーの素材として NiP めっきを施したアルミ材を採用し、半値全幅で 0.34 mm のビームサイズを得ることに成功した。また、実際に試料を用いた反射率測定を行い、約 3 倍の強度ゲインが得られることを確認した。検出器については <sup>10</sup>B が中性子をキャプチャーする際に生じる荷電粒子を GEM で検出することを検討している。この際、中性子の吸収率を上げるために <sup>10</sup>B の厚みを増やしすぎると、荷電粒子が自己吸収されてしまうという問題が生じるが、我々は <sup>10</sup>B 薄膜に中性子を斜入射することで実効的な厚みを増やすことを検討し、それを実証することに成功した。

詳細は当日の講演で発表する予定である。

# SPICA を使った *operando* 測定による 電池反応の構造学的研究

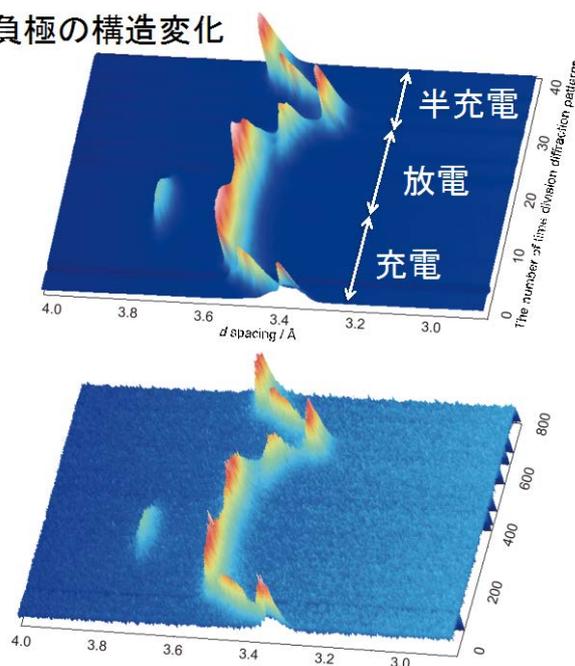
## Structural Study of Battery Reaction by Using *Operando* Technique on SPICA

米村雅雄<sup>1,2</sup>、森一広<sup>3</sup>、石川喜久<sup>1</sup>、鳥居周輝<sup>1</sup>、神山崇<sup>1,2</sup>、福永俊晴<sup>3</sup>、  
小野寺陽平<sup>3</sup>、中貴弘<sup>4</sup>、森島慎<sup>4</sup>、塩谷真也<sup>4</sup>、Dyah Sulistyanintyas<sup>4</sup>、  
小松秀行<sup>4</sup>、松永利之<sup>4</sup>、下田景士<sup>4</sup>、右京良雄<sup>4</sup>、荒井創<sup>4</sup>、木野幸一<sup>5</sup>、  
田港聡<sup>6</sup>、平山雅章<sup>6</sup>、菅野了次<sup>6</sup>、北村尚斗<sup>7</sup>、石田直哉<sup>7</sup>、井手本康<sup>7</sup>、  
内本喜晴<sup>8</sup>、小久見善八<sup>4</sup>

KEK<sup>1</sup>、総研大<sup>2</sup>、京大炉<sup>3</sup>、京大産連<sup>4</sup>、北大院工<sup>5</sup>、  
東工大院総理工<sup>6</sup>、東理大理工<sup>7</sup>、京大人環<sup>8</sup>

電池の高容量化、高出力化、劣化抑制等の向上のために、様々な分析手法が開発され、非常に有用な情報を得られるようになった。特に、中性子は透過性が高く、金属容器でも透過するため、市販電池内部の実際の反応をリアルタイムで観測 (*operando* 測定) できることが期待されている。中性子回折装置 SPICA は、*operando* 測定を目的に、物質の構造変化を高精度、高効率で行うために開発された。すでに *ex situ* および *in situ* 測定による電池材料の回折図形が得られている。一般的市販されている 18650 型リチウム二次電池を用いて、*operando* 測定による充放電過程における電極材料の構造変化を直接観察した。充放電レート(速度)を変えたときに、*ex situ* では観測できない電極材料の構造変化をリアルタイムに観測する本手法により発見した。さらに、*operando* 測定による構造解析にも成功し、非平衡状態でおこる電池反応における電極の構造変化を観測し、構造解析する手法を確立した。本発表では開発した中性子回折装置の性能や、充放電過程の電極材料の結晶構造解析結果を議論する。

負極の構造変化



## HRC の 2015 年度装置整備 Improvement of HRC in FY2015

伊藤晋一<sup>1</sup>、横尾哲也<sup>1</sup>、井深壮史<sup>1</sup>、益田隆嗣<sup>2</sup>、吉沢英樹<sup>2</sup>、左右田稔<sup>2</sup>、池田陽一<sup>2</sup>、浅見俊夫<sup>2</sup>、杉浦良介<sup>2</sup>、川名大地<sup>2</sup>、篠崎知子<sup>2</sup>、川村義久<sup>2</sup>、井畑良明<sup>3</sup>・<sup>1</sup>KEK、<sup>2</sup>東大物性研、<sup>3</sup>J-PARC センター

高分解能でかつ高エネルギーの中性子を用いて凝集系のダイナミクスの研究をすすめるために、J-PARC・MLF の BL12 に高分解能チョッパー分光器(HRC)を建設し、建設以来、性能向上のための様々な整備を行っている。2015 年度は次のような装置整備を行った。中性子ブリルアン散乱実験や高エネルギー実験の拡充のため、低バックグラウンド化と高検出効率をねらって、小角部の改造を行った。散乱角が  $0.6\text{--}10^\circ$  の小角領域の検出器配置の変更と検出器の増設のため、小角部フランジの改造を行い、 $0.6\text{--}4^\circ$  の範囲に検出器を 2 列に設置した。また、散乱角  $3^\circ$  以上の長尺検出器の性能調整、クライオポンプの定期保守、フェルミチョッパーのバランス調整、真空散乱槽内壁の  $B_4C$  ライナーの修正、検出器系のノイズ調査、超伝導電磁石のリーク試験、真空制御系のクライオポンプも含む一括制御、T0 チョッパーの保守、真空ポンプの更新等を行った。制御ソフトでは、新たな周辺機器の接続設定、解析ソフトでは、生データから  $S(Q, \omega)$  への変換方法の再検討と修正、解析ソフト上での検出器配置の変更を行った。