

中子三轴谱仪的应用

李世亮¹, 戴鹏程^{1,2}

(1. 中国科学院 物理研究所超导实验室, 北京, 中国 100190)

(2. 田纳西大学物理与天文系, 田纳西, 美国 37996-1200)



戴鹏程

摘要: 中子三轴谱仪是最早被发明, 同时也是应用最广泛的中子散射谱仪之一。它利用了单色器、样品、和分析器3个转动轴的原理, 使测量时可以直观地观测倒空间和能量空间的某一个点的散射性质, 因此非常适合研究固体中的各种元激发。简单介绍了三轴谱仪的基本原理, 然后给出一些三轴谱仪应用的例子。在这些例子中, 既包括弹性散射也包括非弹性散射, 例如铜单晶中的声子谱, 非常规超导体中的磁共振峰, $\text{PrOs}_4\text{As}_{12}$ 中的晶格场, 以及单层锰氧化物 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_{1+x}\text{MnO}_4$ 中的漫散射。

关键词: 中子散射; 三轴谱仪; 声子谱; 自旋涨落

中图分类号: TL817+.3; TG115.3+39 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962 (2011)05-0034-06

The Application of Neutron Triple-Axis Spectrometer

LI Shiliang¹, DAI Pengcheng^{1,2}

(1. Laboratory for Superconductivity, Institute of Physics, Beijing, 100190, China)

(2. Department of Physics and Astronomy, The University of Tennessee, Knoxville, Tennessee 37996-1200, USA)

Abstract: Neutron triple-axis spectrometer is one of the earliest developed and widest applied neutron scattering spectrometers. By using its three axes, the monochromator, the sample and the analyzer, the triple-axis spectrometer is able to directly observe the scattering property of a point in the reciprocal and energy space, which is very suitable to study the various excitations in solids. This paper will give a brief introduction of the basic principle of the triple-axis spectrometer and some examples of its application. Both the elastic and inelastic experiments are introduced, including the phonon dispersions in Cu single crystal, the magnetic resonance in unconventional superconductors, the crystal fields in $\text{PrOs}_4\text{As}_{12}$, and the diffusive scattering in the single-layer manganite $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_{1+x}\text{MnO}_4$.

Key words: neutron scattering; triple-axis spectrometer; phonon dispersion; spin fluctuations

1 前言

在凝聚态物理学中, 人们所感兴趣的性质通常发生在约 10^{-10} m 大小的空间尺度上, 能量尺度约在 0.1 meV 到 100 meV 之间。中子三轴谱仪所能够测量的范围正好和这些范围重叠, 因此它一被发明出来, 就在凝聚态物理学和材料科学中发挥出越来越重要的作用。正由于它的重要性, 其发明者加拿大科学家 Bertram Brockhouse 获得了 1994 年的诺贝尔物理学奖。

由于中子三轴谱仪在物理和材料科学中的广泛应用, 目前在各个主要的中子散射反应堆上都搭建有三轴谱仪。表 1 列出了一些主要的中子散射反应堆所拥有的

三轴谱仪数量。可以看出, 它们都分布在发达国家。我国早期在中国原子能科学研究院曾经搭建过一台三轴谱仪, 但是由于老反应堆的退役, 目前已经没有可以运行的反应堆。令人兴奋的是, 在中国原子能院刚刚建设完成的中国先进研究堆上正在搭建 2 台热中子三轴谱仪。因此可以预期我国在这方面的研究将迅速跟上发达国家的脚步。需要指出的是, 研究物质的元激发并不仅仅只有通过三轴谱仪才能完成。目前国外已经发展成熟的散裂中子源更适合研究大范围倒空间和能量空间的元激发。而在国内, 我们必须等待广东东莞的 CSNS 散裂源尽快建立, 以便更加完善我国中子散射方面的相关设备。

本文将首先简单介绍三轴谱仪的基本原理。在最近发表于《物理》杂志上的一篇文章里, 我们给出了更详细的介绍, 有兴趣的读者可以参见该篇文章^[1]。然

后将讨论它在研究几个重要的材料体系的各种性质中所做出的贡献,包括声子、磁共振峰、晶格场以及磁结构。

表1 全球三轴谱仪拥有量列表
Table 1 A list of the TAS in the world

Abbreviation	Full Name	Address	Number of TAS
ILL	Institute Laue-Langevin	Grenoble, France	7
CEA Saclay	Commissariat à l'énergie atomique	Paris, France	4
FRM II	Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz	Munich, Germany	2
HZB	Helmholtz Zentrum Berlin	Berlin, Germany	2
HFIR	High Flux Isotope Reactor	Oak Ridge, USA	3
NIST	National Institute of Standards and Technology	Washington DC, USA	4
CRL	Chalk River Laboratories	Chalk River, Canada	2
PSI	Paul Scherrer Institut	Brugg, Switzerland	2
JAERI	Japan Atomic Energy Research Institute	Sendai, Japan	6
Bragg Institute	Bragg Institute	Kirrawee, Australia	2

2 三轴谱仪介绍

中子散射和其他散射手段一样,遵循着基本的能量守恒与动量守恒公式。

$$Q = k_f - k_i \quad (1.1)$$

$$\hbar\omega = E_i - E_f \quad (1.2)$$

其中中子的波矢 k 的大小为 $2\pi/\lambda$, λ 为中子的波长。中子的能量 $E = \hbar^2 k^2 / 2m_n$, m_n 为中子的质量。下标 i 和 f 分别代表着入射和出射(最终)中子。中子传递给样品的动量和能量分别是 $\hbar Q$ 和 $\hbar\omega$ 。在 $k_i = k_f$ 时,该公式就退化为著名的布拉格定律,即

$$|Q| = 2|K_i| \sin\theta \quad \text{或} \quad \lambda = 2d \sin\theta \quad (2)$$

中子三轴谱仪的原理如图1所示。所谓的三轴指的是单色仪、样品和分析仪。从中子源发射出的中子经过减速后,其波长是连续分布的(符合玻尔兹曼分布)。为了测量样品中 (Q, ω) 的性质,我们需要选定入射和出射中子的波矢(能量)。单色仪和分析仪就是利用了布拉格定律,通过调整单晶(通常为热解石墨、铜、硅或锗等)和中子束的夹角,来选择出某一波长(波矢)的中子,从而达到在测量某一点时固定 k_i, k_f 的作用。而样品某一晶轴相对于入射、出射中子的角度也可以通过旋转样品来达到,从而获得倒空间的某一个 Q 值。可以看出,三轴谱仪简单直接地给出了我们想要测量的 (Q, ω) 的性质。读者如果想对现代三轴谱仪的发展有更多的了解,可以参考文献[2]。

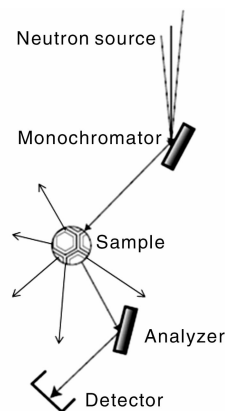


图1 三轴谱仪示意图(中子源产生的连续波长的中子经过单色仪单色后,变成一束固定波长(能量)的中子照射在样品上,在和样品内的各种元激发相互作用后,通过调整分析仪,就可以选择出我们需要测量的激发能量谱)

Fig. 1 Schematic diagram of a triple-axis spectrometer. The continuous spectrum of the neutron beam from the neutron source becomes monochromatic in wavelength (energy) after the monochromator. The neutrons then interact with various excitations in sample. The outcoming beam is selected by the analyzer and finally hit the detector

3 三轴谱仪的应用

三轴谱仪的广泛应用可以从图2的示意图中看出来。它涵盖了凝聚态物理中大部分重要的研究领域,同时也包含了其他领域的一些应用。需要指出的是,尽管有些领域位于在图2中所列的三轴谱仪应用之外,但是在能量和动量合适的情况下,它们仍然可以被三轴谱仪所测量。接下来,我们将对三轴谱仪几种典型的应用给出简单的介绍。

3.1 铜单晶的晶格振动

晶格振动是三轴谱仪较早的应用领域之一。中子不携带电荷,和原子核存在着非常短程的相互作用(约 10^{-15} m),因此非常适合测量晶格的各种振动模式,这里我们以铜为例。铜单晶具有简单的面心立方(fcc)结构,空间群为 $Fm3m$ 。由于每个原始单胞中只有一个铜原子,因此它的晶格振动只有3种模式,非常容易被测量。图3给出了测量结果^[3]。可以看到,其声子谱在各个方向都被完整的扫描出,并与理论计算的结果吻合得很好。实际上,由于铜声子谱的简单性,以及很容易获得大块的高质量单晶,铜已经被作为校准、测试三轴谱仪的标准样品之一。

3.2 非常规超导体中的磁“共振峰”

由于中子内部的夸克和胶子结构,具有一个大小为 $1.913 \mu N$ 的磁矩。该磁矩会和固体中的未成对电子自旋相互作用,从而使中子散射成为探测磁激发的独一无二

二的手段。它在研究传统的自旋波方面给出了很多重要的结果。在这里,我们则将目光转向当前凝聚态物理中

研究的热点之一,即非常规超导体中的自旋涨落,尤其是所谓磁“共振峰”的现象。

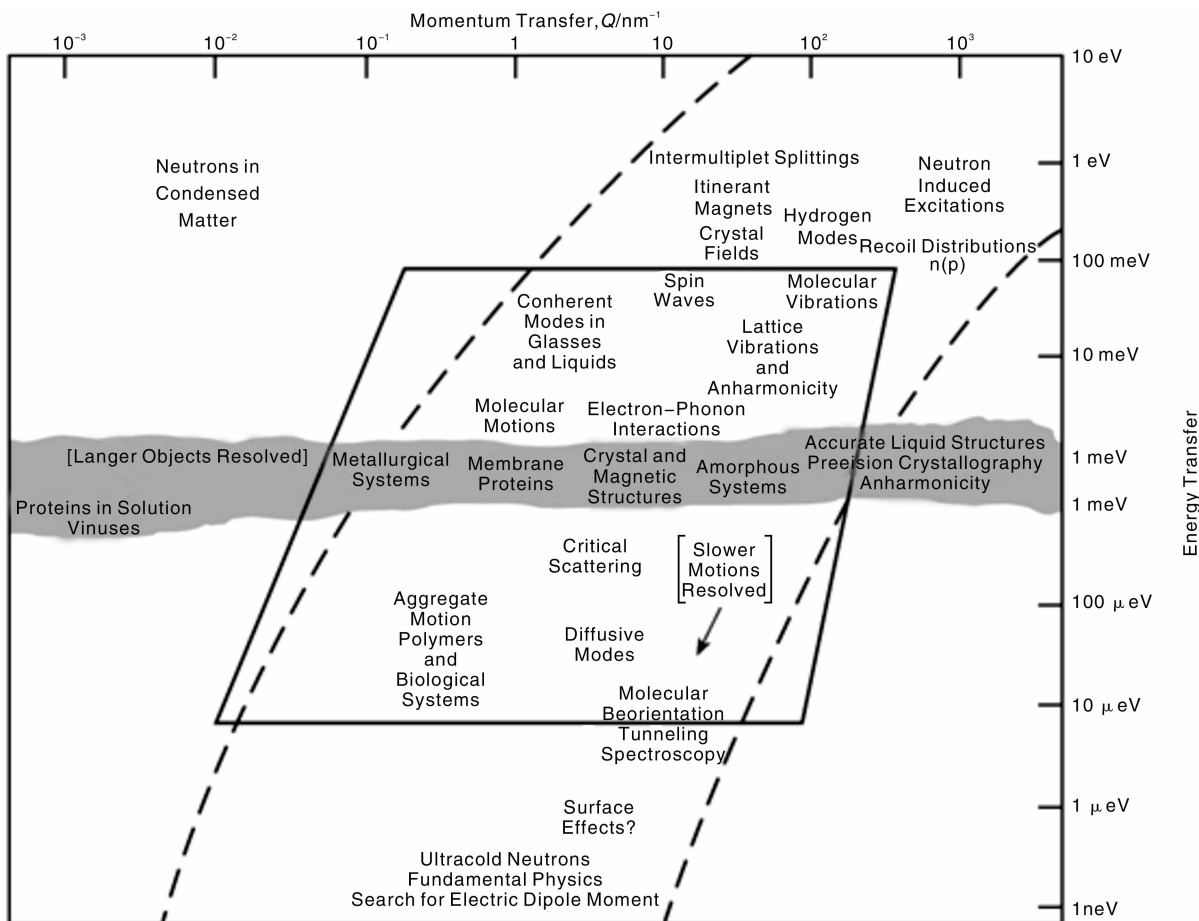


图2 非弹性中子散射在能量和动量转移空间里应用示例(其中灰色区域表示在该处纵轴方向被人为扩展,梯形的实线表示三轴谱仪能够应用的区域)

Fig. 2 Various applications of inelastic neutron scattering in terms of energy and momentum transfer. The shaded area corresponds to an expanded cut in the energy scale. The region inside the trapezoidal box is the approximate range probed by TAS. The figure is cited from Fig. 1.4 in Ref

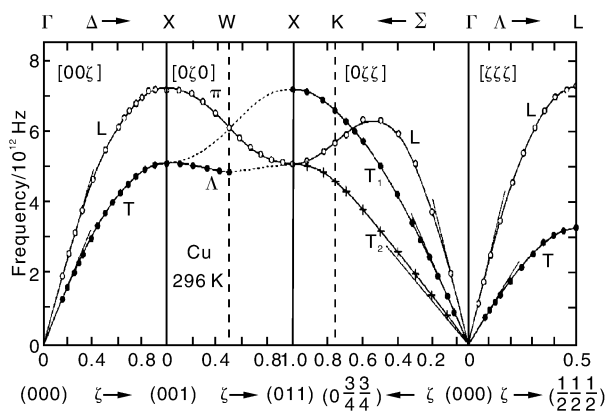


图3 铜单晶在室温下的声子谱。横坐标标明了测量所沿着的方向,而纵坐标的单位 $1 \text{ THz} = 4.13 \text{ meV}$

Fig. 3 Phonon spectrum of the Cu single crystal at room temperature. The abscissa and ordinate represent the directions that the measurements were taken and the energy with unit of $1 \text{ THz} = 4.13 \text{ meV}$

所谓非常规超导体,指的是与传统超导体在超导机理上不同的一些超导体。在传统超导体里(通常为元素或二元超导体),其超导电性来源于2个电子由于电声相互作用而相互吸引,从而形成了所谓的“库柏对”,这将导致费米面附近打开1个或多个能隙,从而使该电子对在与缺陷、晶格等碰撞时,不会产生能量损失,也就不存在电阻了。

然而从上世纪70年代末开始,人们陆续发现了一些重费米子超导体(其名称来源于该系统的电子有效质量在低温下比裸电子质量大100倍以上)。这些重费米子超导体存在着很强的局域磁矩,这传统超导体理论相违背,因为磁杂质倾向于破坏库柏对形成。不过,由于该体系的超导温度低,样品制备和测量困难,因此并未引起足够的重视。到了1987年,铜氧化物超导体的发现彻底颠覆了人们对超导电性的认识,其最高临界

温度 T_c 超过了 140 K。在 2008 年掀起的铁基超导体热潮，在带给我们更多疑问的同时，也为我们进一步理解非常规超导体提供了另一有价值的体系。这 3 个体系在很多性质上有着较大的区别，但是它们都存在着一个共性：超导发生在反铁磁(或铁磁)不稳定的区域，即超导通常是通过破坏长程的磁结构之后获得的。这意味着自旋涨落在这 3 个体系中都起到了很重要的作用。而在 3 个体系中都发现的磁共振峰现象验证了这一点。

共振峰的现象首先在铜氧化物超导体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$ [4] (YBCO) 中发现。测量表明，YBCO 的长程反铁磁序在引入载流后消失，而超导电性随之出现，但是系统并未进入传统的顺磁状态，而是仍然表现出很强的短程反铁磁关联。尤其是在 40 meV 的地方，存在着一个很强的

反铁磁关联峰，如图 4a 所示 [5]。其强度随着温度上升而下降，并在 T_c 处出现拐点，非常像是超导序参量(图 4b) [6]。该共振峰在其他铜氧化物超导体中也陆续被发现，其和超导电性的密切关系也通过掺杂、施加磁场、添加杂质等各种手段得以验证。之后，在重费米子超导体 CeCoIn_5 中也发现了共振峰的存在 [7]。因此，在人们意识到新发现的铁基超导体的母体也是反铁磁的时候，立刻就展开了对其超导态的自旋动力学的研究，果然很快也在其中发现了磁共振峰的存在 [8]。实际上，如果我们把所有这些已经发现磁共振峰的共振峰能量与 T_c 画在一起，可以发现它们都基本上处于同一条直线上，如图 4c 所示。这暗示着，这 3 个体系中的超导电性很可能都和反铁磁自旋关联存在着直接的关系。

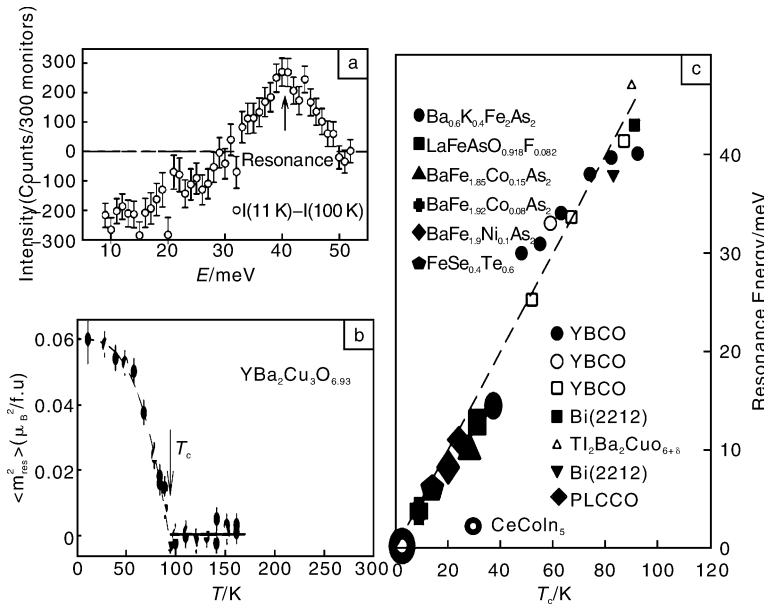


图 4 (a) YBCO 中的共振峰，该峰通过 11 K (低于 T_c) 和 100 K (高于 T_c) 之间的差获得；(b) 通过共振峰强度计算出的平均平方磁矩与温度的关系；(c) 铜氧化物超导体、铁基超导体与重费米子超导体三个体系中发现的共振峰能量与 T_c 之间呈线性关系

Fig. 4 (a) Magnetic resonance in YBCO, which is obtained by the difference of the data between 11 K ($< T_c$) and 100 K ($> T_c$), (b) The temperature dependence of $\langle m^2 \rangle$ calculated from the resonance intensity, (c) The linear relationship between the resonance energy and T_c in three systems: copper oxide superconductors, Fe-based superconductors and heavy fermion superconductors

3.3 填充方钴矿结构 $\text{PrOs}_4\text{As}_{12}$ 中的晶格场

前面已经介绍过，尽管通常来说晶格场的能量高于 100 meV，因此不适合三轴谱仪来探测，但是在某些情况下，尤其是稀土元素离子的晶格场往往比较低，从而可以被三轴谱仪所测量。尤其是在研究详细的温度、磁场依赖关系时，它更具有优势。

这里我们将要介绍的是填充方钴矿结构 $\text{PrOs}_4\text{As}_{12}$ 的晶格场。它属于 $\text{PrT}_4\text{X}_{12}$ 体系，其中 T 是过渡金属元素 Fe, Ru 或 Os，而 X 是磷属元素 P, As 或 Sb。尽管这些元素在化学性质上非常接近，但是其化合物的性质却

可能完全不同，例如呈现出小能隙绝缘性、常规超导电性、非常规超导电性以及磁有序等各种不同的基态。这其中， Pr^{3+} 的 4f 电子所处的晶格场往往起到关键的作用。在研究 $\text{PrOs}_4\text{As}_{12}$ 这种材料中，三轴谱仪可以帮助我们确定 Pr^{3+} 晶格场的基态和激发态，从而进一步了解相似元素为什么会导迥然不同的性质。

利用冷中子三轴谱仪，可以发现在很低温度下 (0.32 K) 存在着 0.4 meV 的晶格场，该晶格场随着温度的增加而降低并变宽 [9]。通过结合高能部分的测量，可以通过理论结算来猜测出， $\text{PrOs}_4\text{As}_{12}$ 的基态应该是

$\Gamma_4^{(2)}$ 三重态。如果是这样的话,那么磁场应该会导致塞曼劈裂,即该三重态分裂成 3 个能级。图 5 的结果符合这一预言,因此合理地解释了该体系中的基态性质。

3.4 单层锰氧化物 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_{1+x}\text{MnO}_4$ 中的漫散射——弹性测量

上面介绍的三轴谱仪应用都属于非弹性测量。实际上,三轴谱仪在弹性测量方面同样可以大显身手。由于其 neutron 束流强度高,具有很大的灵活性,而且在 Q 空间上可以很容易区分方向,因此在研究局域的弹性性质,包括布拉格峰、漫散射等,都具有粉末衍射所无法达到的功能。

这里我们将要介绍的是单层锰氧化物 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_{1+x}\text{MnO}_4$ $^{[10]}$ 。锰氧化物中的庞磁阻材料一直是凝聚态物理研究的重点。和很多强关联体系一样,锰氧化物的基态随着元素掺杂的不同可以表现出非常大的差异。在钙钛矿结构 $\text{R}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 和单层锰氧化物 $\text{R}_{1-x}\text{Ca}_{1+x}\text{MnO}_4$ 中(R 为稀土元素), Mn 离子的轨道和自旋在 $x=0.5$ 时出现长程序,形成棋盘式花样的公度反铁磁 CE 结构。利用三轴谱仪对 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_{1+x}\text{MnO}_4$ 的研究表明,当 x 从 0.5 处减小时,在 Mn^{3+} 的公度的反铁磁峰之外会出现一个非公度的反铁磁峰,如图 6a~c 所示。该非公度峰呈现出漫散射的特点,

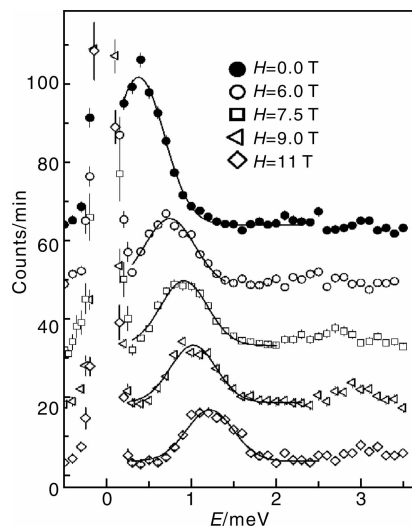


图 5 $\text{PrOs}_4\text{As}_{12}$ 中低能晶格场的磁场依赖关系。随着磁场增加,零场下位于 0.4 meV 的晶格场逐渐上移,其位置变化符合三重态劈裂的预言

Fig. 5 Field dependence of the low-energy crystal field in $\text{PrOs}_4\text{As}_{12}$. With increasing field, the crystal field at 0.4 meV at zero field gradually increases, which is consistent with the prediction of Zeeman splitting of a triplet.

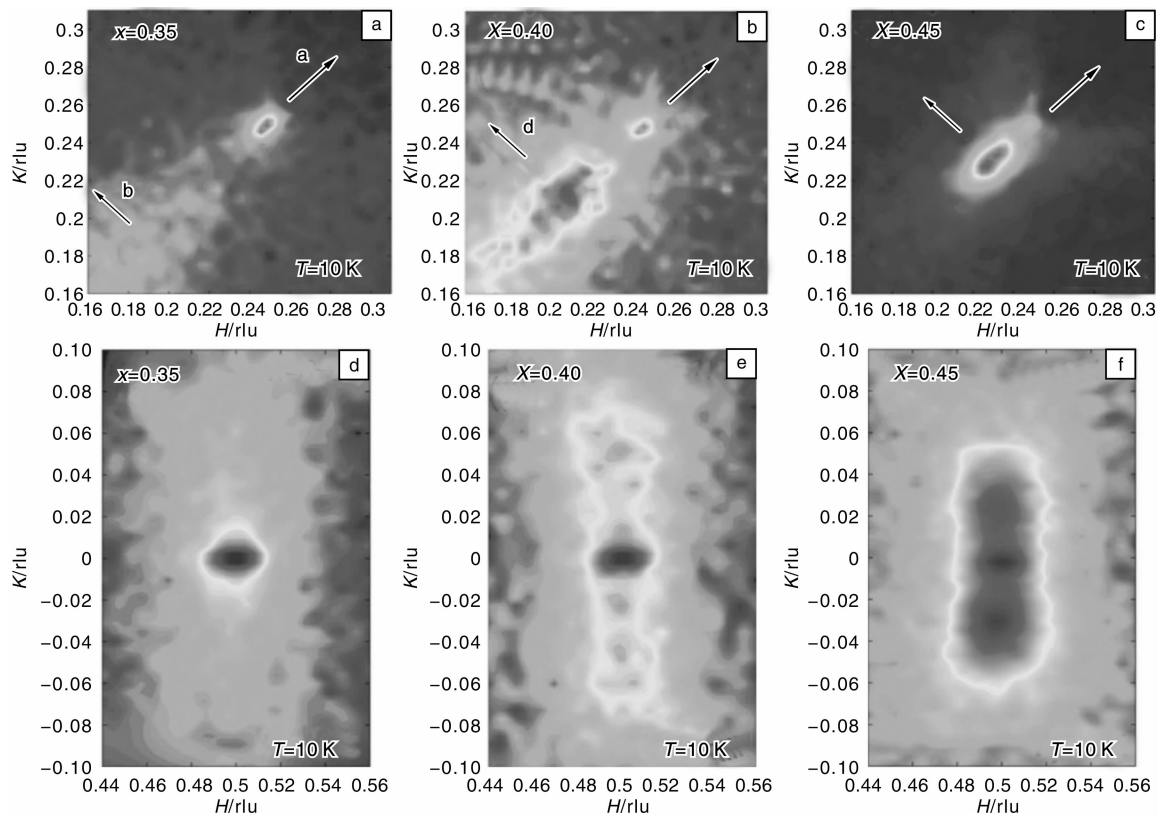


图 6 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_{1+x}\text{MnO}_4$ 中的磁漫散射。(a)~(c) Mn^{3+} 处自旋的低温磁散射(在偏离 $x=0.5$ 时,非公度峰逐渐增加,与 $x=0.5$ 时的公度峰共存), (d)~(f) Mn^{4+} 处自旋的低温磁散射

Fig. 6 Magnetic diffusive scattering in $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_{1+x}\text{MnO}_4$. (a)~(c) are the low-temperature magnetic scattering at Mn^{3+} position. The incommensurate peaks increase with the deviation from $x=0.5$ and coexist with the commensurate peak at $x=0.5$. (d)~(f) are the low-temperature magnetic scattering at Mn^{4+} position.

其半高宽很大,对应的相干长度很短。相应的, Mn^{4+} 自旋的反铁磁峰附近也出现漫散射,如图 6d~f 所示。这个结果表明,电子掺杂会导致非均匀的电子自组织,公度的反铁磁区域被具有短程反铁磁关联的富足电子畴所分割。这个结果与钙钛矿结构的 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 中的情况截然不同,后者是没有非公度反铁磁峰的存在。

4 总 结

通过上述的介绍,我们可以看到,三轴谱仪可以灵活应用在非弹性中子散射和弹性中子散射的测量上。它在研究凝聚态物理和材料科学中的很多性质,尤其是磁性质中起到非常重要而不可替代的作用。值得提到的是,物理所与中国先进研究堆合作,正在搭建一台热中子三轴谱仪,预计将在大约 2 年半后对普通用户开放,届时欢迎国内外学者和我们联系,进行相关方面的测量。

参考文献 References

- [1] Li Shiliang(李世亮), Dai Pengcheng(戴鹏程). 中子三轴谱仪的原理、技术与应用[J]. *Physics(物理)*, 2011, 40: 33–39.
- [2] Shirane G, Shapiro S M, Tranquada J M. *Neutron Scattering with a Triple-Axis Spectrometer* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [3] Svensson E C, Brockhouse B N, Rowe J M. Crystal Dynamics of Copper [J]. *Phys Rev*, 1967, 155: 619–632.
- [4] Rossat Mignod J, Regnault L P, Vettier C, et al. Neutron Scattering Study of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ System [J]. *Physica C*, 1991, 185–189: 86–92.
- [5] Dai P, Mook H A, Hunt R D, et al. Evolution of the Resonance and Incommensurate Spin Fluctuations in Superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ [J]. *Phys Rev B*, 2001, 63: 054 525.
- [6] Dai P, Mook H A, Hayden S M, et al. The Magnetic Excitation Spectrum and Thermodynamics of High- T_c Superconductors [J]. *Science*, 1999, 284: 1 344–1 347.
- [7] Stock C, Broholm C, Hudis J, et al. Spin Resonance in the d -Wave Superconductor CeCoIn_5 [J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 087 001.
- [8] Christianson A D, Goremychkin E A, Osborn R, et al. Unconventional Superconductivity in $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ from Inelastic Neutron Scattering [J]. *Nature*, 2008, 456: 930–932.
- [9] Chi S, Dai P, Barnes T, et al. Inelastic Neutron Scattering Study of Crystal Field Levels in $\text{PrOs}_4\text{As}_{12}$ [J]. *Phys Rev B*, 2008, 77: 094 428.
- [10] Ye F, Chi S, Fernandez Baca J A, et al. Electronic Self-Organization in the Single-Layer Manganite $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_{1+x}\text{MnO}_4$ [J]. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 167 202.

科学家制造出新型单分子磁体

据美国物理学家组织网 4 月 22 日报道,英国诺丁汉大学的一个研究小组制备出了一种新化合物,可大幅提高计算机的数据存储能力。相关论文发表在最新一期《自然·化学》杂志上。

这种新化合物的分子包含两个铈原子,会在低温下保持磁性,具有这种特性的分子也被称为单分子磁体(SMM)。制备出这种新化合物的诺丁汉大学史蒂夫·利德尔博士称,单分子磁体在信息存储技术上有极大应用潜力,能将目前计算机的存储能力提高成百上千倍。通过这种技术将有可能把需要若干个大容量硬盘才能存储下的数据装入一个小薄片。

据了解,计算机硬盘都是由磁性材料制成的,数据的存储和读取都与此相关。硬盘的存储能力与磁体的大小有直接关系。对于普通金属来说,其磁性是一种以整体形式表现出来的平均效应;而单分子磁体中的每一个分子都可以被看作是一个超小的磁体,都可以用来存储信息。与常规磁体相比,单分子磁体显然小得多,这就意味着通过这种磁体制成的存储设备具有更强的数据存储能力。因此,单分子磁体的研发具有显著的商业和产业价值。

利德尔的研究小组是通过甲苯分子将这两个铈原子键合在一起,并使其表现出单分子磁体特性的。利德尔称,这项作为获取具有单分子磁体特性的材料指明了一条新路,同时它也为人们对铈的认识提供了一个新的角度,由其实现的高性能计算技术,在量子信息处理和自旋电子学研究领域都有广泛的应用价值。

利德尔称,虽然这项研究使用的主要是放射性较小的贫化铈,但铈的固有特性仍使其面临不少问题,下一步研究人员将会把镧系金属考虑在内。相对于铈,镧更易于控制,或许是更适合的单分子磁体制备材料。此外,单分子磁体的奇异磁性只有在低温下才能表现出来,如何能让它们在室温下工作仍是一个需要攻克的难题。

(来源:中国化工信息网)