

パルス強磁場を用いた固体酸素のスピン-格子結合の研究

物質系専攻： 47-166029 清水 歩実

指導教員： 松田 康弘 准教授

キーワード： 固体酸素、超強磁場、格子歪み、相転移

1. 研究背景

酸素分子は大気中で 2 番目に多く含まれる構成要素であり、地球上の生物にとって不可欠な存在である。単純な二原子分子でありながら、最外殻の π 軌道を占有する 2 つの電子によって、 $S=1$ のスピンを有している。固体酸素の結晶構造は磁気的性質と深く関連することが知られており、等方的なファンデルワールス力と異方的な磁気的分子間力との競合によって決定される。中でも、固体酸素結晶構造の多様性は興味深い。大気圧下で 44~54 K で γ 相、24~44 K で β 相、24 K 以下で α 相が出現し、高圧下で δ 、 ϵ 、 ξ 、 η の各相が知られている。また、120 T 以上の超強磁場下で θ 相が発見されている [1]。その発現メカニズムは酸素分子再配列によって説明される。 θ 相の発見により、固体酸素に強力なスピン-格子結合がある事が実験的に明らかになった。

固体酸素は磁気と格子に密接な関連があるということは先行研究で示されたが、強磁場下において固体酸素がどのような結晶構造をしているかの研究はほとんど存在しない。8 T までの定常磁場で X 線回折によって固体酸素の巨大磁歪効果を確認した、という研究のみである [2]。従って、それ以上の磁場で固体酸素の結晶構造や分子配列など物性についての知見を述べた先行研究はない。

より大きな磁場を印加した時に固体酸素の結晶構造はどのように変化していくのかは、非常に興味深い問題である。2017 年に 100 T を超える磁場での Fiber Bragg Grating を用いた磁歪測定が開発されている [3]。また、30 T までの磁場で X 線回折が行われている [4]。本研究ではこれらの技術などを使い、強磁場下での固体酸素のス

ピン-格子結合の研究を行った。

2. 実験手法

2.1 温度依存性 X 線回折測定

予備測定として酸素および酸素-窒素混合系のゼロ磁場での低温 X 線回折測定を行った。サンプルセルは銅で作製した。東京大学物性研究所の X 線測定室のリガク製粉末 X 線回折計 (SmartLab)、ターゲットは Cu である。酸素-窒素混合結晶の混合比は流量比で調整した。

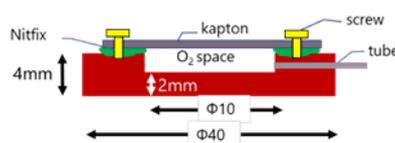


図 1：作製したセル外観

2.2 パルス磁場下での放射光 X 線回折測定

24 T までの強磁場で X 線回折実験を行った。大型放射光施設 SPring-8 のアンジュレータビームライン (原研線用専用ビームライン) で行った。磁場発生方法はポータブル型の小型パルス磁場発生装置を使用した。回折計は 4 軸回折計を使った。

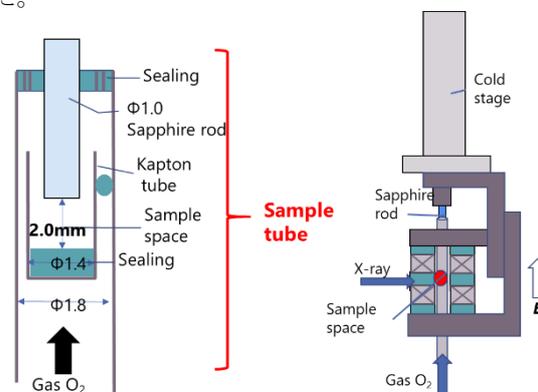


図 2：サンプルセル (左)

パルス磁場発生装置と試料セットアップの外観 (右)

2.3 Fiber Bragg Grating を用いた強磁場中磁歪測定

Fiber Bragg Grating (FBG)を用いて 100 T 以上の磁場で固体酸素の磁歪測定を行った。FBG とは、光ファイバ中のコアに周期的に回折格子が切られているものである。回折格子間の周期に合致した光 ($\lambda_B=2nd$) は回折格子に反射され、他の波長の光信号は回折格子を感知することなく透過する。FBG に張力がかかり回折格子の周期が変化すると、反射波長がシフトし、FBG に固定されたサンプルの歪み量を測定できる。磁場発生方法は縦型一巻きコイル法を用いた。

2.4 超強磁場磁化測定

格子変形と磁化の対応を調べるために、100 T 以上の超強磁場下で酸素及び窒素-酸素混合系の磁化測定を行った。磁場発生手法は一巻きコイル法である。磁化測定手法にはピックアップコイルによる電磁誘導法の手法を用いた。窒素と酸素の混合比は流量で調整した。窒素の混合比は 0% および約 30% で行ったが、本予稿では混合系の結果については省略し、純酸素の結果について主に説明する。

3 実験結果

3.1 X 線回折測定

酸素のゼロ磁場での X 線回折プロファイルを図 3 に示す。 γ 、 β 、 α 相それぞれの回折ピークが観測されたが、多結晶試料で結晶ドメインが完全なランダムではないため、いくつかの指数の反射が観測できないことが分かった。

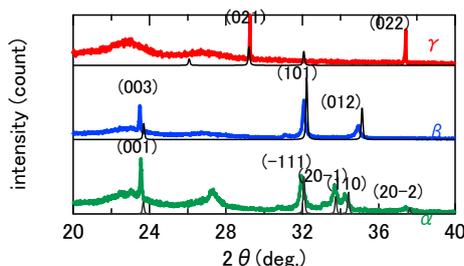


図 3：固体酸素の X 線回折プロファイル

3.2 パルス磁場下での放射光 X 線回折測定

パルス磁場の頂上で 2 次元検出器の電子シャッターを開くことで、10 T および 24 T での X 線回折を観測した。異なる磁場での測定はパルス磁場の最高磁場を調整して実験を行った。本実験では、固体酸素の 2 つの面(001), ($\bar{1}11$)のピークが観測された。10 T の磁場では負、24 T では正の磁歪が観測された。

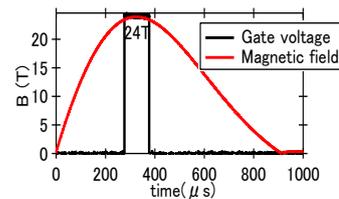


図 4：B-T グラフと X 線露光のタイミング

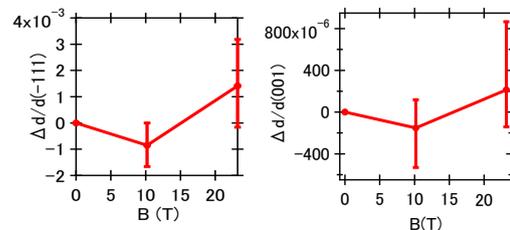


図 5：(-111)面の磁歪の変化率(左)
(001) 面の磁歪の変化率(右)

3.3 強磁場中磁歪測定

FBG によって観測された酸素の磁歪の結果を図 7 に示す。最高磁場を様々に変えたパルス磁場を用いて、磁場の掃引速度を変えた測定を行ったが、顕著な磁場掃引速度依存性は観測されなかった。10 T 程度まではあまり磁歪は大きくなく、それ以上の磁場で磁場の 2 乗に従う様な非線形な磁歪が観測された。

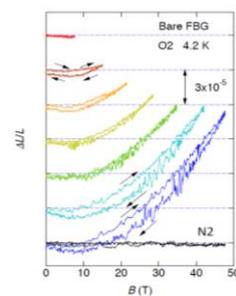


図 6：磁歪の磁場依存性

4 考察

4.1 X線回折

磁場中 X 線回折の (001) 反射の結果から、c 軸が 24 T では格子定数(c)での変化が

$\Delta c/c=2.13 \times 10^{-4}$ であるとわかった。また、(111) 反射では、(111)面の面間隔 u が

$\Delta u/u=1.41 \times 10^{-3}$ と見積もられた。過去の 8 T での X 線回折の結果から、24 T において予想できる $\Delta c/c$ と $\Delta u/u$ は、それぞれ、

$\Delta c/c=4.2 \times 10^{-2}$ 、 $\Delta u/u=5.1 \times 10^{-2}$ であり、本研究で得られた値は、1桁以上小さい。さらに、本研究では図 5 に示した様に、10 T では格子は磁場によって膨張せず、収縮していることが示唆される。これについては、過去の実験結果と定性的に不一致である。

本研究が過去の実験と異なるのは、過去の 8 T の実験は定常磁場を用いており、本研究ではパルス幅 1 ms 程度のパルス磁場を用いている点である。従って、固体酸素のスピ格子結合のダイナミクスに起因して、この不一致が現れた可能性がある。

4.2 FBG による磁歪測定

固体酸素では単結晶を成長させるのは極めて困難であることが分かっており、多結晶での実験となる。従って、磁歪測定から格子定数の変化を定量的に算出するのは難しい。しかしながら、過去の X 線の実験から酸素は、磁場によってどの方向にも格子が伸びることが 8 T まで確かめられており、特に ab 面では磁場とともに線形に格子が伸びるため、多結晶での磁歪においても、半定量的に格子の伸び縮みを評価することは可能であると考えられる。

図 6 から、FBG 実験に用いた 36 ms のパルス幅のパルス磁場で、最高磁場を変えることで制御できる磁場掃引速度の範囲内では、結果が変わらないことが分かった。最高 47 T の磁場を用いた測定では、10 T での磁場掃引速度は X 線回折での掃引速度と同程度である。

FBG で観測された磁歪 $\Delta L/L$ は、24 T で $\Delta L/L=3.0 \times 10^{-5}$ であり、X 線回折で得られた 24 T での $\Delta c/c$ および $\Delta u/u$ よりも 1桁小さいことがわかる。さらに、10 T 程度では、FBG での磁歪においても、負の値であり、格子が収縮していることが示唆され、X 線回折の結果と整合することがわかる。

5 結論

本研究では、固体酸素 α 相について、磁場中の X 線回折と FBG による磁歪計測をパルス強磁場下で行った。この 2つの異なる測定手法において、10 T 程度の磁場までは格子が収縮するという、過去の報告と定性的に異なる観測結果を得た。また、それ以上の磁場では磁場の二乗に依存する磁歪を FBG で観測した。これらは、定常磁場においては報告されていない振舞いであり、固体酸素のスピ格子結合の特異な動的特性 (ダイナミクス) を反映している可能性があり、極めて興味深い。

また、本研究では 100 T 以上の破壊型磁場を用いた磁化測定及び FBG による磁歪測定を α 酸素と酸素窒素混合系 (窒素 30%) について行い、 θ 相に関連する予備的な実験結果が得られているが、本予稿ではそれらの結果については割愛した。

参考文献

- [1] T. Nomura *et al.*, *Phy. Rev. Lett.* 112, 247201 (2014).
- [2] K. Katsumata *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005).
- [3] A. Ikeda *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* 88, 083906 (2017).
- [4] Y. H. Matsuda *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* vol. 75, No. 2, 024710 (2006).