東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成 30 年度

修士論文

オスミウム酸化物 $Cd_2Os_2O_7$ の磁場誘起絶縁体金属転移の探索

２０１９年１月２２日提出
指導教員　松田　康弘　准教授

三田　航平

目次

第 1 章　序論 2
1.1　研究背景 2
1.2　論文構成 3
第 2 章　金属絶縁体転移 4
2.1　金属絶縁体転移 4
2.2　$Cd_2Os_2O_7$ の物性 4
2.2.1　パイロクロア酸化物 4
2.2.2　電気抵抗率 7
2.2.3　磁気秩序 9
2.2.4　活性化エネルギー 12
2.2.5　比熱 14
2.2.6　バンド構造 16
2.3　研究目的 18
第 3 章　強磁場中電気抵抗測定 20
3.1　強磁場発生手法 20
3.1.1　一巻きコイル法 21
3.2　強磁場中電気抵抗測定 24
3.2.1　磁場中電気抵抗測定の技術的困難 24
3.2.2　高周波透過法による電気抵抗率測定 28
3.2.3　数値ロックイン検波 35
3.3　実験方法 38
3.3.1　磁場ピックアップコイル，クライオスタット作成 38
3.3.2　高周波透過法用プローブの作成 40
3.3.3　一巻きコイル準備 43
3.3.4　実験試料 45
3.3.5　実験装置 46
3.3.6　実験ブロックダイアグラム 50
3.3.7　実験手順 51
第 4 章　実験結果・考察 52
4.1　実験結果 52
4.1.1　定常磁場中の電気抵抗率温度依存性 52
4.1.2　ゼロ磁場での透過率温度依存性 55
4.1.3　破壊型パルス磁場中電気御抵抗率測定 58

4.2　考察 80
4.2.1　発熱による試料温度変化の妥当性 80
4.2.2　磁気秩序抑制の可否 84
第 5 章　結論 86
参照文献 88

第1章　序論

1.1　研究背景

遷移金属を含む酸化物は，スピンや電荷，軌道，格子の自由度の多さに起因して，金属絶縁体転移，超伝導，モット・ハバード絶縁体，巨大磁気抵抗等の様々な興味深い物性を示すため，盛んに研究が行われている．遷移金属イオンは d 電子をもち，その軌道は s，p 軌道と比べると波動関数の空間的広がりが小さいため，局在電子としての性質である強い電子間相互作用をもつ傾向がある．しかし 4d，5d 軌道に電子をもつ物質群では，イオンに配位している酸素イオンのもつ空間的広がりの大きい p 軌道の混成が大きいため， 3d 電子と比較して局在性が小さい．また，この波動関数の大きな空間的広がりは原子内クーロン斥力が小さいことも意味している．そのため，一般的に 4d，5d は，3d よりも弱相関である．電子相関は理論的扱いにおいて， t/U の比率によって相関度の強さを評価する．ここで，U は原子内クーロン斥力，t は電子の移動積分である．単純な金属においては，$t/U \gg 1$ となり弱相関である．一方，一般的な 3d 酸化物では，$t/U \ll 1$ となり強相関といえる．4d，5d 酸化物においては，$t/U \simeq 1$ となり，弱相関と強相関の中間状態となる．そのため，その物性は明らかになっていないことが数多く，理論と実験の両面での研究が求められている．このように，4d，5d 電子をもつ酸化物は，電子が大きな役割を果たしその物性に寄与する．

電子スピンを直接制御できる外場として，磁場は物性研究において重要な役割を担っている．磁場を印加された物質は，ゼーマン効果による変化を通じ，その物性に大きな変化がもたらされる．その変化の 1 つに，磁場誘起による絶縁体金属転移がある．金属絶縁体転移の機構のうち，絶縁体状態が反強磁性秩序に由来するスレーター転移の場合は，磁場によりこの反強磁性秩序が抑制されることによって金属となる．当然，磁気秩序を抑制するには，その物質内部の相互作用に応じたエネルギーが必要となる．磁場 1 T でのゼーマン分裂エネルギーは，0.116 meV 程度に相当し，温度に換算するとおよそ 1.35 K である．ゆえに，ネール温度が数十 K から室温程度の温度領域の物質の磁場誘起絶縁体金属転移には，数十から数百 T の磁場が必要となる．しかしながら，現存する最強の永久磁石であるネオジム磁石の磁場がちょうど 1 T 程度であり，強い磁場の発生が容易ではないために未開拓の研究が未だに存在する．特に 100 T 以上の強磁場には，マグネットの破壊を伴う破壊型パルスマグネットの使用が不可欠であるが，その磁場発生技術の困難さや，極限的な測定環境ゆえに研究例が極めて限ら

れている．

本研究では，世界有数の強磁場発生技術である一巻きコイル法を用いた，オスミウム酸化物 $Cd_2Os_2O_7$ の磁場誘起絶縁体金属転移の観測を試みた．Cd2Os2O7 は金属絶縁体転移と反強磁性秩序が同時に起こり，ネール温度が 227 K 程度である．そのため，磁場誘起相転移には 100 T を超える磁場が必要であると考えられる．転移の観測には，破壊型パルス磁場中電気抵抗率測定の実績がある，高周波透過法を用いた．

1.2　論文構成

本論文は５章から構成されており，本章以降の各章は以下の通りである．

２章：金属絶縁体転移と Cd2Os2O7 の物性について説明する．

３章：磁場発生および磁場中電気抵抗率測定の手法を説明する．そして，それらを用いた本研究の実験の詳細を説明する．

４章：Cd2Os2O7 の破壊型パルス磁場中電気抵抗率測定の結果および考察を示す．

５章：本研究を総括し結論を述べる．

第2章　金属絶縁体転移

2.1　金属絶縁体転移

金属絶縁体転移とは，高温で金属であった物質が臨界温度を境に低温側で絶縁体となる現象である [1]．様々な物質において金属絶縁体転移が観測されているが，その転移の機構は物質により異なるため，転移機構を理解することで多体物理の観点において物質の電子状態の理解につながる．モット転移は，大きな電子-電子クーロン相互作用をもつ物質において予想される転移機構である [2]．一方で，電荷密度波転移，スピン密度波転移は，フェルミ面の異常が取り除かれることによって起こる転移である．またスレーター転移は，反強磁性秩序の形成によって磁気単位胞が２倍になることで絶縁体状態が生み出される転移であると予想される [3]．この様にいくつかの転移機構が提唱されいくつかの物質の電子状態が明らかになっているが，未だにその機構が解明されていない物質も存在し，その解明が求められている．本研究では，その機構が未解明の物質の１つである $Cd_2Os_2O_7$ の転移機構解明に取り組んだ．

2.2　$Cd_2Os_2O_7$ の物性

オスミウム酸化物 $Cd_2Os_2O_7$ は，1974 年に Sleight らによって~225 K 以下で急激な電気抵抗率の上昇が発見され，古くから金属絶縁体転移を示すことが知られている物質である [4]．この節では $Cd_2Os_2O_7$ の物性について説明する．

2.2.1　パイロクロア酸化物

$Cd_2Os_2O_7$ はパイロクロア構造をもつ酸化物としても知られている．一般に、パイロクロア酸化物は，強相関電子系の代表的な遷移金属酸化物群の１つであり，その構造がα型とβ型の２種類に分かれる。$Cd_2Os_2O_7$ は一般式 $A_2B_2O_6O'$ で表されるα型に分類される [5] [6]．A には大きなカチオン，B には小さな遷移金属イオン，O および O' には酸素が当てはまる．図 2.1 の左にα型パイロクロア酸化物の構造を示す [6]．図中の緑丸は A カチオン，黒丸は酸素 O'，八面体は B カチオンに６個の酸素 O が配置してできた BO_6 八面体である．この構造は，２つの３次元的ネットワークが入り組む

形で構成されており，１つは BO_6 八面体のネットワーク，もう１つは A と O'のネットワークとなっている．また，パイロクロア構造から A，B のみを取り出すと，四面体が頂点を共有してつなぎ合わせてできるパイロクロア格子が現れる．図 2.1 の右にパイロクロア格子の構造を示す [6]．パイロクロア格子をもつ物質は，一般的にスピンや電荷のフラストレーションが大きいことで知られている．これは，格子上の最近接スピン間の相互作用によってスピンが一意的な安定状態をとれないためである．これを磁気フラストレーションと呼ぶ．$Cd_2Os_2O_7$ はパイロクロア格子上のスピンが All-in/all-out 型の反強磁性秩序となることが発見された [7]．これについては後の磁気秩序の節で説明する．また，パイロクロア酸化物を含む遷移金属化合物では，BO_6 八面体が電気伝導や磁性に関与している．そのため，B カチオンが異なるだけで物性が劇的に変化する．BO_6 八面体中の B カチオンは，周りの酸素による結晶場効果で 5*d* 軌道の縮退が解け，二重縮退した e_g 軌道と三重縮退した t_{2g} 軌道に分裂する．パイロクロア酸化物は，遷移金属 B の価数が高いため，*d* 電子が少なく t_{2g} 軌道が重要である．t_{2g} 電子は e_g 電子と比べて，周りの格子との結合が弱く，三重縮退が残るため軌道の自由度が存在する．遷移金属 B が 3*d* 遷移金属である場合，電子間の相互作用が大きいため，電子が局在しやすくなるため絶縁体となるものが多い．4*d* 軌道は 3*d* よりも軌道の広がりが大きく，5*d* 軌道ではさらに大きいため金属的性質を示すものが多い．

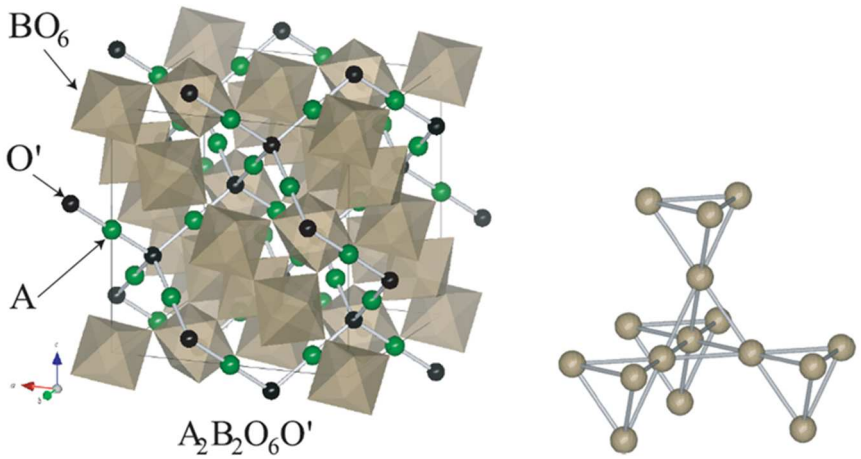


図 2.1　(左)パイロクロア構造と(右)パイロクロア格子 [6]

図 2.2 に $Cd_2Os_2O_7$ の結晶場分裂の様子を示す．$Cd_2Os_2O_7$ はこのように，３つの $5d$ 電子が t_{2g} 軌道にはいり，half-filled となっている．

ここで例として，$Cd_2M_2O_7$ である化合物の伝導性を挙げる．ここで，M に入る物質は Nb，Ta，Re，Ru，Os が存在する．この中で絶縁体的ふるまいをみせるのは， Nb ($4d^0$)と Ta ($5d^0$)である．一方，金属的ふるまいとなるのは， Re ($5d^2$)と Ru ($4d^3$)である．このことから，d 電子の有無が電気伝導に関与していることが伺える．Os は $5d^3$ であるが，金属絶縁体転移を示す例外となっている．

また，$Cd_2Os_2O_7$ は金属絶縁体転移の前後で構造変化が起こらない，つまりパイロクロア構造の立方体空間群 Fd-3m が保存され，格子定数の変化がほとんどないことが報告されている [7]．これは，提唱されているいくつかの金属絶縁体転移の機構が多かれ少なかれ構造変化を伴うことから，$Cd_2Os_2O_7$ の転移がこれまでにない転移機構である可能性を示唆している．

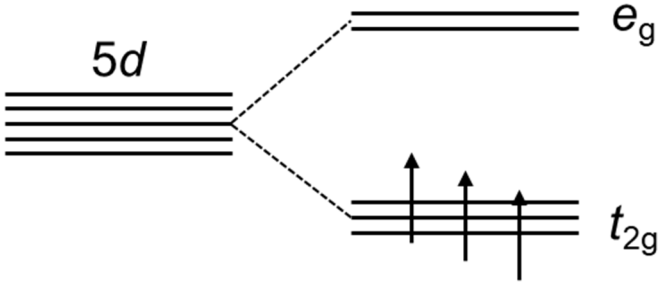


図 2.2　$Cd_2Os_2O_7$ の結晶場分裂

2.2.2　電気抵抗率

図 2.3 に Sleight らによって測定された $Cd_2Os_2O_7$ の電気抵抗率の温度依存性を示す [4]．226 K 付近で抵抗率が急激に上昇する金属絶縁体転移がみられる．5 K では 226 K の電気抵抗率の 10^3 倍程度増加している．この電気抵抗の温度依存性は，パイロクロア格子特有のフラストレーション状態によるものであるという考えがある [8]．高温でのキャリアの強い散乱の原因はクーロン斥力であると考えられ，t_{2g} 軌道内の交換相互作用を伴う．フント則によると，隣の t_{2g} 軌道内で平行スピン状態を好むが，スピンが半分占められている状態の t_{2g} 軌道に対しては，次に入る電子は反平行のスピンでなければならない．したがって，系はより楽に電子が移動できる運動エネルギーを得るために反強磁性状態を示す傾向がある．一方，少なくとも局在モーメントに対しては，パイロクロア格子による幾何学的フラストレーションの影響があり，強い散乱の原因となる．そのため，このような電気抵抗のふるまいをすると考えられる．

また近年，絶縁体状態としてはかなり小さい電気抵抗率について，絶縁体的な結晶中に形成された磁壁が伝導性を有するためであるということが報告された [9]．図 2.4 に，ゼロ磁場冷却と磁場中冷却による電気抵抗率測定の結果を示す．桃色線がゼロ磁場冷却，緑線が磁場中冷却を示している．グラフから，磁場中冷却の方がより高い値となることがわかる．これは，磁場中冷却を行うことで，磁気ドメイン構造の形成がある程度抑制され，磁壁の密度が減少したためであると考えられる．したがって，磁壁が伝導性を有し，磁場中冷却によって磁壁形成が抑制されたために電気抵抗率が増加したと示唆される．しかしながら，この伝導性の起源は明らかとなっていない．

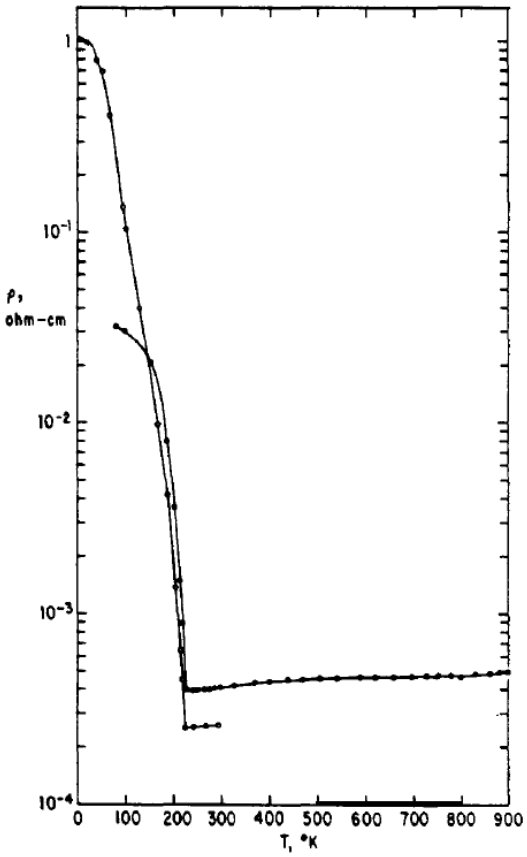


図 2.3　$Cd_2Os_2O_7$ の電気抵抗率の温度依存性 [4]

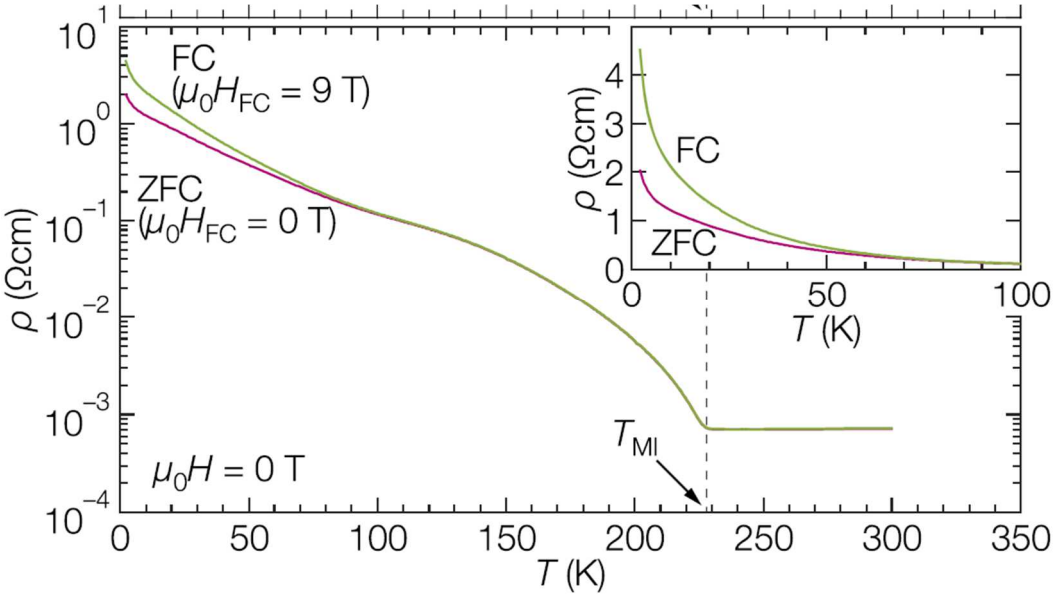


図 2.4　ゼロ磁場冷却と磁場中冷却による $Cd_2Os_2O_7$ の電気抵抗率の温度依存性 [9]

2.2.3　磁気秩序

図 2.5 に Z. Hiroi らによって測定された，$Cd_2Os_2O_7$ の多結晶試料の磁化率と図 2.6 に電気抵抗率を示す [10]．図 2.5 の青色は磁場中冷却，黒色はゼロ磁場冷却による結果である．この結果から，227 K で明瞭なピークが出ていることがわかる．多結晶試料において明瞭なピークが出ているということは，転移温度の分布は結晶に依らないことを意味している．したがって，$T_{mag} = 227$ K で反強磁性秩序が形成されるといえる．図 2.6 から，転移温度も $T_{MI} = 227$ K，すなわち $T_{MI} = T_{mag}$ であることがわかる．このことから，$Cd_2Os_2O_7$ の金属絶縁体転移の機構と磁気秩序の深い関わり合いが伺える．

またこの磁気秩序は，All-in/all-out 型の反強磁性秩序であることが理論 [11]と共鳴X線散乱による測定 [7]によって判明した．図 2.6 にはパイロクロア格子の All-in/all-out 型の反強磁性秩序のモデルが示されている．この All-in/all-out 型の反強磁性秩序は，パイロクロア格子の四面体２つを基本格子と捉えたとき，１つの四面体ではスピンがすべて内向き，もう１つではすべて外向きとなることで，お互いの成分を打ち消す反強磁性となっている．

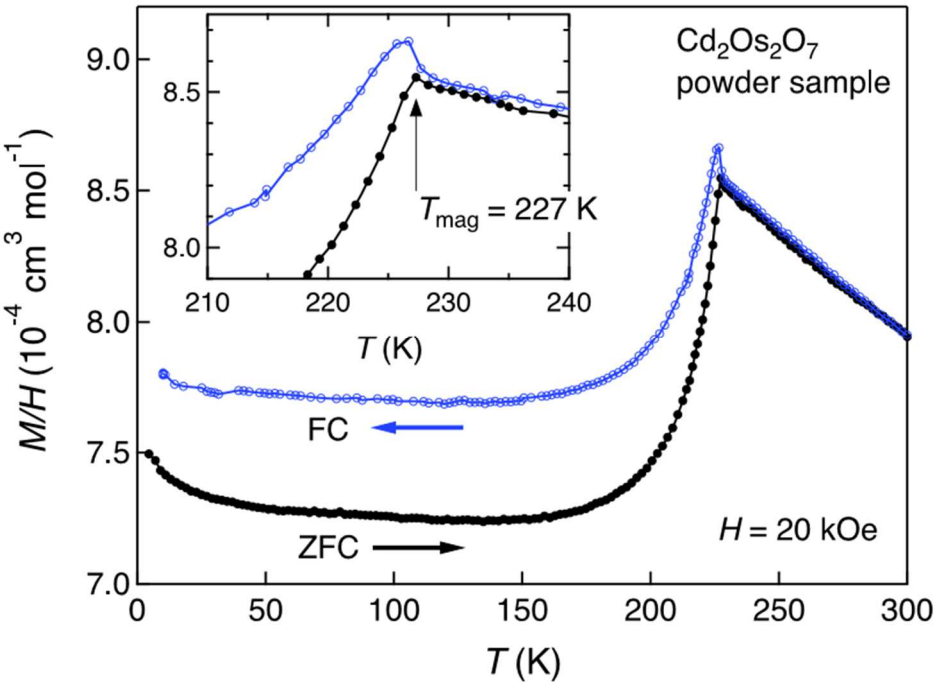


図 2.5　$Cd_2Os_2O_7$ の磁化率の温度依存性 [10]

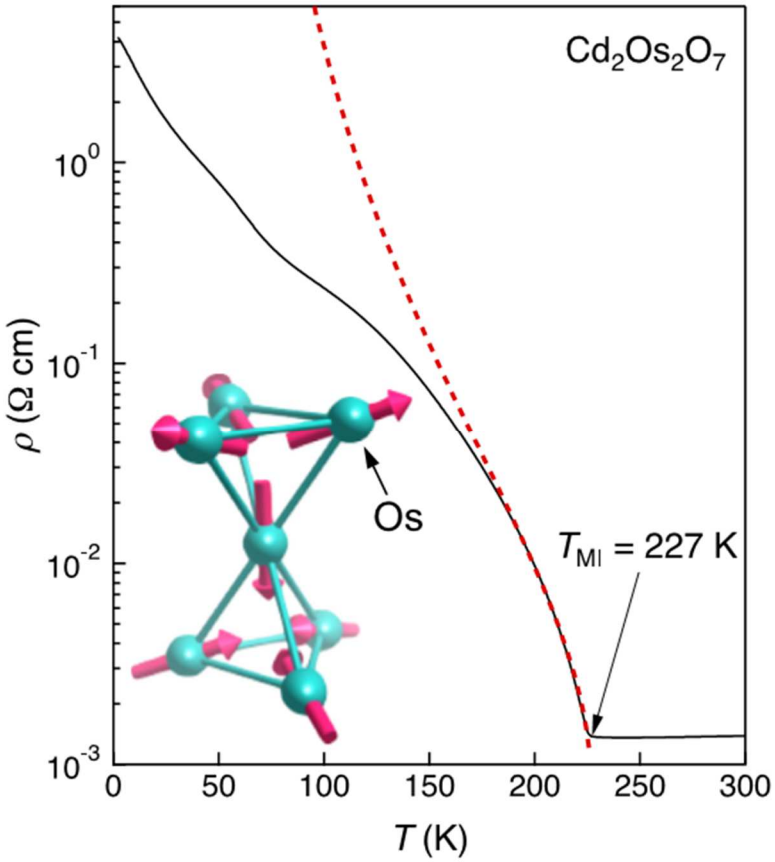


図 2.6　$Cd_2Os_2O_7$ の電気抵抗率の温度依存性とパイロクロア格子 [10]

さらに近年，絶縁体結晶中に２種類の磁気ドメインからなる微細構造の存在が確認され，その磁壁に強固な強磁性成分が存在することが報告された [9]． 図 2.7 に 2 K での磁気抵抗率の磁場依存性を示す．このグラフから，通常の偶関数的な成分に加えて，磁場の方向により符号の反転する奇関数成分が現れることがわかる．これは，磁場の方向に偏極した磁壁の中の強磁性成分に由来すると考えられる．また，図 2.8 にパイロクロア格子の作る磁気ドメインと磁壁の概略図を示す. 緑色の四面体は All-in, 桃色の四面体は All-out のスピンを示している．このとき磁壁は，All-in/all-out ドメインと All-out /all-in ドメインを隔てる，2-in/2-out 型の四面体によって，強磁性成分が形成されると考えられる．

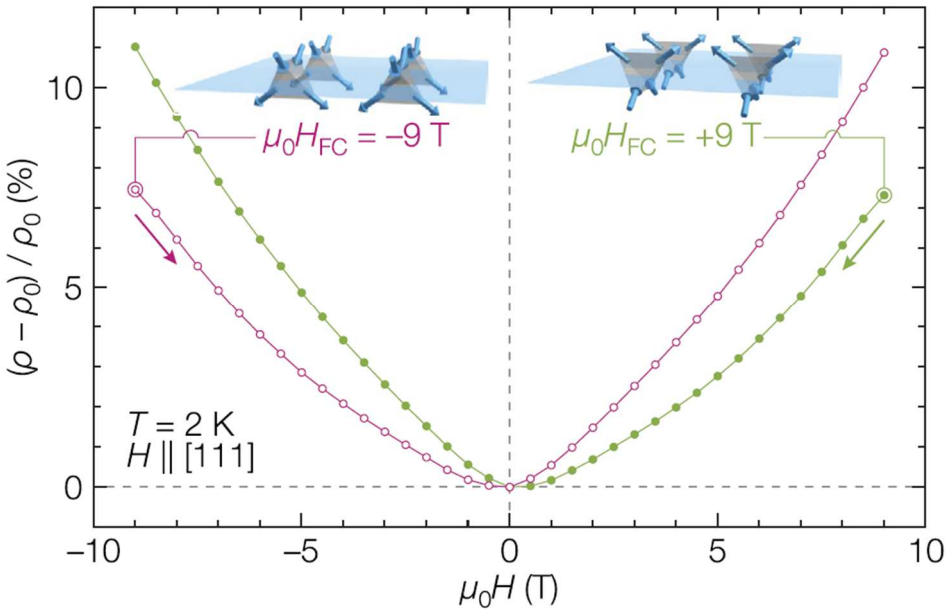


図 2.7　$Cd_2Os_2O_7$ の磁気抵抗率の磁場依存性 [9]

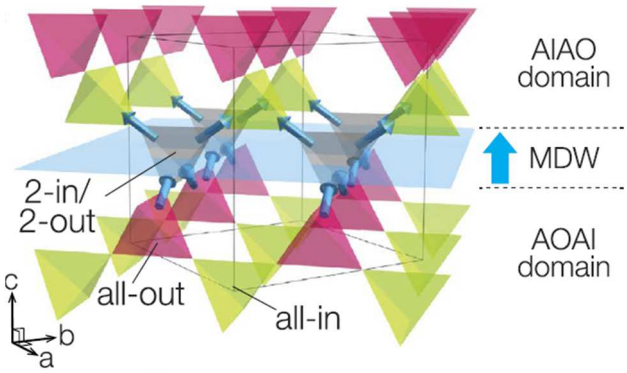


図 2.8　$Cd_2Os_2O_7$ の All-in/all-out と All-out /All-in ドメインを隔てる磁壁 [9]

2.2.4 活性化エネルギー

図 2.9 に各温度における赤外線分光による反射率から見積もられた光学伝導度を示す [12]．292 K における周波数 $\omega < 1000\ \mathrm{cm}^{-1}$ 以下の低周波領域の伝導度は単純なドルーデモデル

$$\boldsymbol{\sigma_1(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2 \tau^2}} \tag{2.1}$$

で説明できる．ここで，τ は緩和時間である．一方，高周波領域ではドルーデモデルよりもいくらかゆっくりと減衰している．温度を下げると，$\sigma_1(\omega)$の劇的な減少がみられる．赤外線領域における $T < T_{\mathrm{MI}}$ の$\sigma_1(\omega)$はスレーター転移で予測される周波数依存性

$$\boldsymbol{\sigma_1(\omega) \propto \omega^{1/2}} \tag{2.2}$$

にしたがっている．ギャップ以下での周波数依存性は線形で，２つのフィットの交点から活性化エネルギー2Δが求められる．図 2.10 に活性化エネルギーの温度依存性を示す．白丸で示す光学エネルギーギャップが，実線の理論値と一致していることがわかる．これより，ギャップの開き方は，Mott-Hubbard 型のようなふるまいではなく，BCS 型のようなふるまいをしていると言える．活性化エネルギーの値は，

$$\boldsymbol{2\Delta = 5.2\ k_{\mathrm{B}} T_{\mathrm{MI}} \sim 1200\ \mathrm{K}} \tag{2.3}$$

と求められる．これはフォノンによる電子散乱を考慮に入れた BCS 理論で期待される値に近い数値となっている．

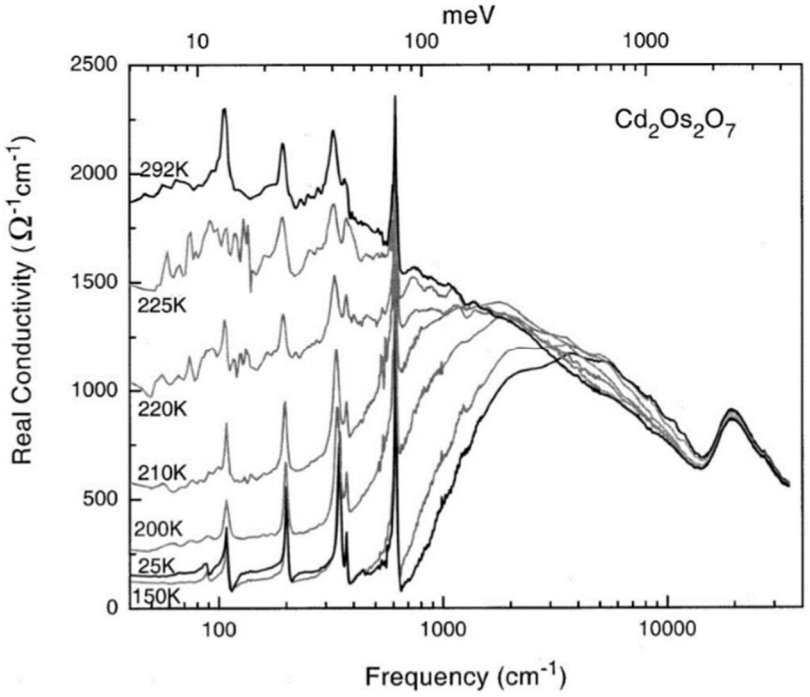


図 **2.9** **$Cd_2Os_2O_7$** の赤外線分光による光学伝導度測定 **[12]**

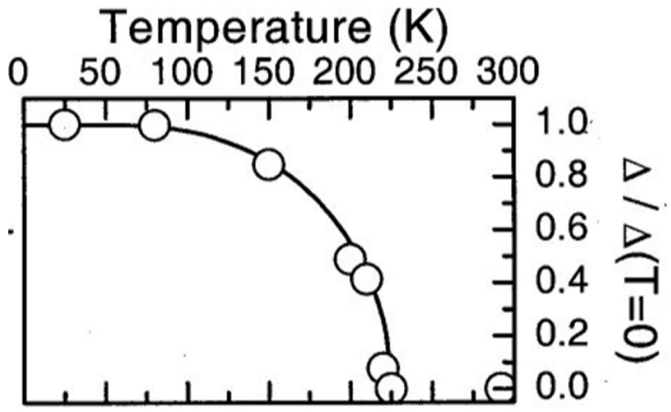


図 **2.10** **$Cd_2Os_2O_7$** の活性化エネルギーの温度依存性 **[12]**

2.2.5　比熱

図 2.11 に $Cd_2Os_2O_7$ の単結晶と粉末試料の比熱の温度依存性，図 2.12 に図 2.11 から得られた電子比熱の温度依存性を示す [8]．これらの結果から，金属絶縁体転移温度において，明確な λ 型の比熱異常がみられる．また，ヒステリシス，潜熱がなく，体積変化は 0.05 %以下と小さい．これらの要因から $Cd_2Os_2O_7$ の金属絶縁体転移は連続的な２次転移であるといえる．

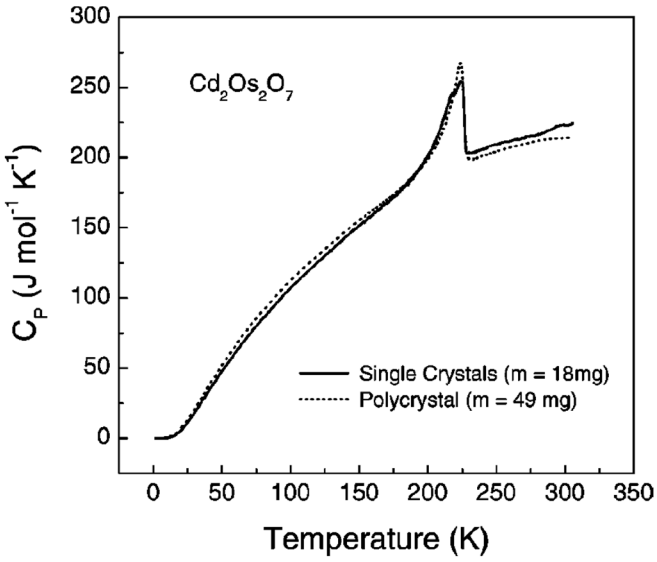


図 2.11　$Cd_2Os_2O_7$ の単結晶と粉末試料の比熱の温度依存性 [8]

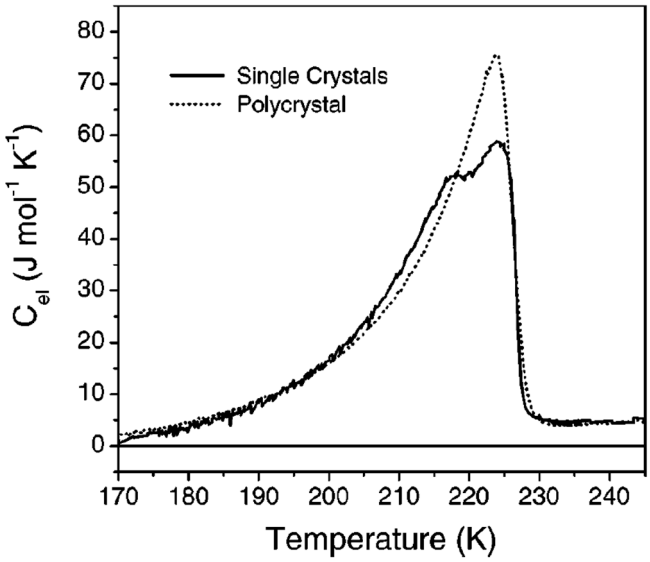


図 2.12　$Cd_2Os_2O_7$ の単結晶と粉末試料の電子比熱の温度依存性 [8]

表 2.1 に低温の近似式 $C_p = \gamma T + \beta T^3$ を用いて 1.9 ~3.5 K の間の電子比熱係数 γ, デバイ温度 Θ_D を見積もった結果を示す [8]. この γ の値は, 同様のパイロクロア酸化物の $Cd_2Re_2O_7$ (γ = 25mJ/mol・K^2)と比較すると非常に小さいといえる.

表 2.1　低温での電子比熱係数とデバイ温度 [8]

	γ	Θ_D
単結晶試料	1.08 mJ/mol・K^2	463 K
粉末試料	1.4 mJ/mol・K^2	354 K

電子比熱の結果から $T \rightarrow 0$ としてエントロピーを見積もる. 170 ~ 230 K の区間で C_{el}/T を積分することによって, 金属絶縁体転移に関与したエントロピーを見積もることができる. 表 2.2 に転移温度直上での γ の仮定値に応じた単結晶, 粉末試料のエントロピーを示す [8]. 局在 d 電子系は磁性イオン 1 つ当たり $k_B \ln N$ オーダーのエントロピーがある. ここで, N はフント則と結晶場相互作用に支配された d 電子の基底状態の縮退度である. 局在した Os^{5+}イオンはスピンが 3/2 であり, 磁気転移に期待されるエントロピーは, $S = 2R\ln 4 = 23.0$ J/mol・K である. 観測値と比較すると明らかに大きいことがわかる. 仮に, スピン軌道相互作用が t_{2g} 軌道の縮退を解いてイオンに有効的なスピン 1/2 となったとしても, $S = 2R\ln 2 = 11.5$ J/mol・K となり, 観測値よりも大きい. したがって, 金属絶縁体転移には局在スピンの秩序化は含まれないことが示唆される. 一方遍歴電子では, $C = \gamma T$ で比熱が与えられる. 単純な遍歴電子系で γ = 30 mJ/mol・K^2 と仮定すると, S = 6.9 J/mol・K となり, 観測値と近い値となる. この見積もりから $Cd_2Os_2O_7$ の金属絶縁体転移に関連するエントロピーは, 遍歴電子系のエントロピーであると考えられる.

表 2.2　転移温度での γ の仮定値に応じた単結晶, 粉末試料のエントロピー [8]

	S_{MI} (γ = 0 mJ/mol・K^2)	S_{MI} (γ = 20 mJ/mol・K^2)	S_{MI} (γ = 30 mJ/mol・K^2)
単結晶試料	5.4 J/mol・K	6.2 J/mol・K	6.6 J/mol・K
粉末試料	5.6 J/mol・K	6.5 J/mol・K	6.8 J/mol・K

2.2.6　バンド構造

図 2.13 にスピン-軌道相互作用を考慮に入れたバンド計算から求められた $Cd_2Os_2O_7$ のバンド構造を示す [13]．フェルミ準位近傍は，主に Os-t_{2g} 軌道と O-2*p* 軌道からなり，Cd の軌道からの寄与はほとんどない．したがって，$Cd_2Os_2O_7$ は 5d 軌道の t_{2g} 軌道と酸素の 2*p* 軌道が混成した伝導バンドをもつ半金属である．$Cd_2Os_2O_7$ の金属絶縁体転移の機構と，この間接バンドギャップをもつ半金属バンド構造が関係していることは疑いようがない．また，図 2.14 にバンド計算から求められた $Cd_2Os_2O_7$ の状態密度を示す [13]. 図からフェルミ準位近傍に大きな状態密度があることが見てとれる．

図 2.15 にバンド計算から導かれた，電子のフェルミ面を示す [14]．フェルミ面は八面体のような形状をしているが，頂点には四角形の凸がある．このことから，フェルミ面のネスティングはよくないと考えられる．そのため，フェルミ面の不安定性は生じないように思える．

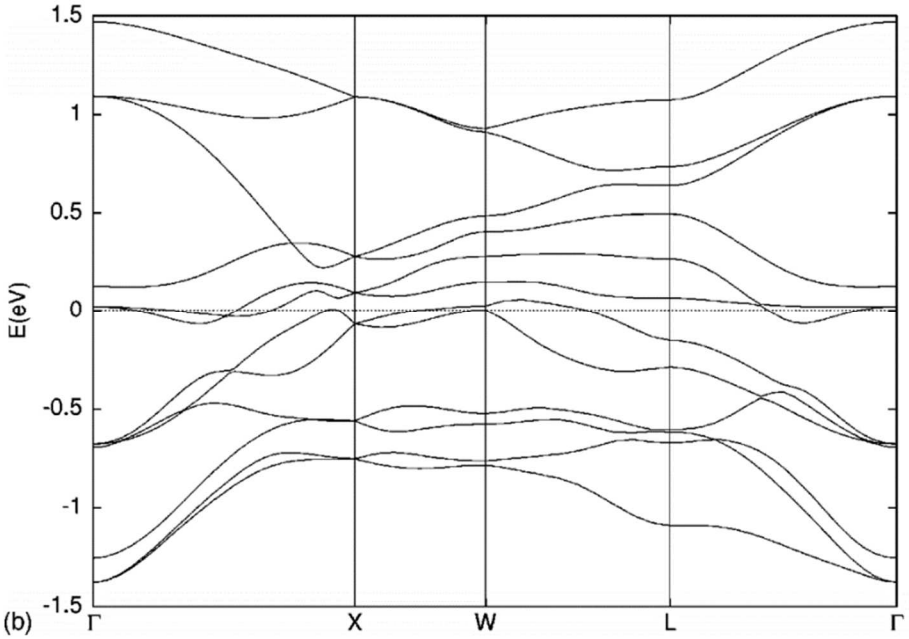


図 2.13　$Cd_2Os_2O_7$ のバンド構造 [13]

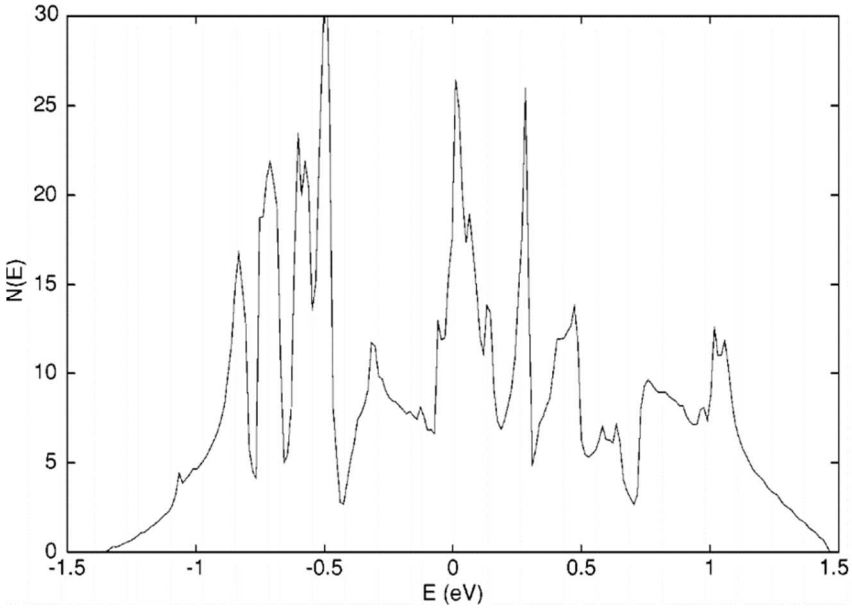


図 2.14　$Cd_2Os_2O_7$ の状態密度 [13]

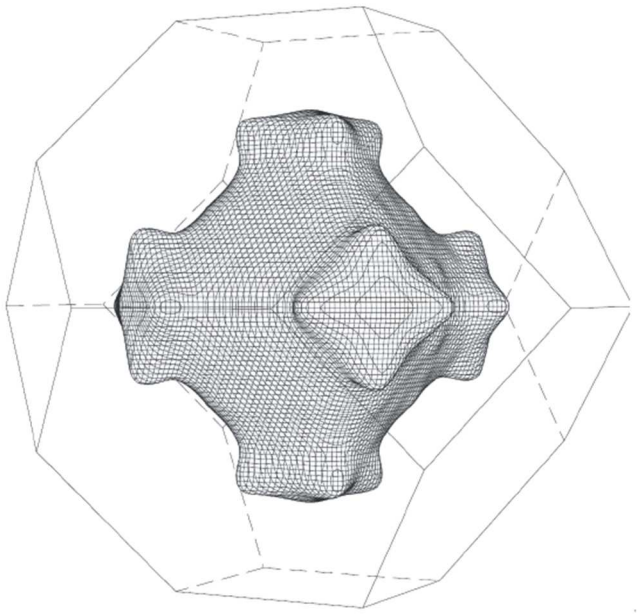


図 2.15　$Cd_2Os_2O_7$ のフェルミ面 [14]

2.3　研究目的

$Cd_2Os_2O_7$は，これまでに様々な金属絶縁体転移の機構の候補が挙げられてきた．秩序化した磁気モーメントの大きさが，局在モーメントとして振る舞うときの大きさよりも非常に小さいこと，活性化エネルギーの BCS 型的ふるまい，２次転移であるといった性質は，スレーター転移の特徴を示していると考えられる．一方で，フェルミ面のネスティングが悪いこと，磁気秩序が格子に整合した反強磁性であることはモット転移の特徴を示している．また，ブリルアンゾーンの畳み込みを伴わない $q = 0$ の磁気秩序，磁気秩序の形成および金属絶縁体転移の前後で，構造変化をほとんど伴わないことから，多少の構造変化を必要するスレーター，モット転移などのこれまでに提唱されている転移ではない，新しいタイプの転移機構である可能性も提案されている．それは，金属-金属転移において特徴づけられる，リフシッツ転移 [10]で，半金属バンドに由来する伝導バンドと価電子バンドの小さな重なりが取り除かれることによる，ポケット消失型の転移であると説明されている．２つのバンドは，磁気秩序が近づく際に，強いスピン-軌道相互作用によって開かれると予想されている．しかしながら，詳細な議論には至っておらず，微視的な理論の研究が求められている．

このように，$Cd_2Os_2O_7$の金属絶縁体転移には，磁気秩序が密接に関係していると考えられるものの，その詳細な関係性は明らかになっていない．そこで本研究では，$Cd_2Os_2O_7$ の金属絶縁体転移とスピンの関係性を明らかにすることを目的とした実験を行った．実験は，転移温度以下の絶縁体 $Cd_2Os_2O_7$ に超強磁場を印加した際の電気抵抗率を測定するという手法をとった．この超強磁場によって磁気秩序が抑制された状態のとき，電気抵抗率のふるまいが金属的となれば，スピンが金属絶縁体転移を誘起する本質的な因子であると結論できる．そのため，この磁場誘起絶縁体金属転移の観測を目標に研究に取り組んだ．

第3章　強磁場中電気抵抗測定

3.1　強磁場発生手法

磁場は高精度で制御可能で，電子軌道やスピンへの直接作用が可能であるため，磁性体，超伝導体，半導体，強相関電子材料など固体物理学研究の分野で欠かせない外場である．物質への磁場印加によって，物性の変化や相転移を引き起こすことが可能であるが，必要となるエネルギーはその物質によって異なる．そのため，より大きなエネルギーをもつ強磁場の発生によって，より多くの物質の物性研究が可能となる．いくつかの磁場発生手法について文献 [15]，[16]を参考に説明する．

磁場発生手法には，永久磁石，電磁石を用いる方法があるが，永久磁石は最も強いネオジム磁石でさえ 1 T 程度の大きさであるため，基本的には電磁石が用いられる．この電磁石による磁場発生おいて，より大きな磁場を発生させる上で大きな課題が２つある．それは，①ジュール熱によるコイルの断線，②マクスウェル応力によるコイルの破壊である．1 つ目のジュール熱によるコイルの断線とは，コイルに用いられる線材の抵抗と電流によるジュール熱の発生に伴いコイルが焼き切れてしまうということを意味する．この課題を解決せずして得られる磁場は，3 T 程度に限られる．発熱を抑えるために考案された水冷型マグネット，超伝導マグネット，この 2 つを組み合わせたハイブリットマグネットでは，最大 45 T 程度の定常磁場の発生が可能となっている [17]．電気抵抗，磁化，比熱など様々な物理量を測定できる“物理特性測定装置 (PPMS)”は, この超伝導マグネットを用いた市販装置の代表として挙げられる．また，発熱を抑えた別の強磁場発生方法として，大電流を短時間で流して磁場を得るパルス磁場発生手法がある．この方法には，非破壊型パルスマグネット，破壊型パルスマグネットの 2 種類が存在する．この非破壊，破壊という表現は，強磁場発生課題の 2 つ目である，マクスウェル応力によるコイルの破壊の有無に起因している．このマクスウェル応力は，磁場と荷電粒子の相互作用によるローレンツ力によるもので，磁場の 2 乗に比例する．そのため，コイルが破壊されずに磁場を発生させる非破壊型では，最大 85 T 程度の磁場発生に限られる [18]．これ以上の強磁場発生には，破壊型パルスマグネットが用いられる．

3.1.1　一巻きコイル法

一巻きコイル法とは，コンデンサバンクに充電した電圧を銅製の一巻きのコイルに放電する破壊型の強磁場発生手法である [15]. 図 3.1 に一巻きコイル法装置の回路構成の概念図を示す．この手法が破壊型と呼ばれるのは，磁場発生に伴うマクスウェル応力によりコイル自体が破壊されるためである．100 T 以上の強磁場の発生は破壊型でのみ可能である．慣性のために機械的破壊には有限の時間を有し，一巻きコイル法の場合は数十 μs となっている．そのため，磁場発生および測定はコイルが破壊される数 μs までに終える必要がある．パルス磁場発生にかかる時間は，$\sqrt{LC}$ (L :回路のインダクタンス, C :コンデンサの静電容量) におおよそ比例するため，L および C の値を小さくすることでパルス幅の短縮が可能である．コイルのインダクタンスは，断面積および巻き数に比例する．また，C は磁場の大きさにかかわる電気エネルギー$E = (CV)^2/2$に寄与する. これらを考慮し数 μs のパルス電流を実現するために, “一巻き” のコイルに “大電圧” を放電するという手法が用いられている.

図 3.2 に一巻きコイルによって得られる磁場波形を示す．より大きな磁場は，コイルの内径を小さく，充電電圧を大きくすることで得られる．コンデンサバンクには最大 200 kJ (V = 50 kV, C = 160 μF) 充電可能であり，数 μs のパルス電流として放電する．この時，回路には瞬間的に 4 MA 程度の電流が流れる．コイルの内側に測定プローブ，試料を挿入することを考慮すると，実用的な最小のコイル内径は 10 ϕ である．この時，最大充電電圧 50 kV を用いると~ 200 T の磁場を発生させることが可能である.

また，図 3.3，図 3.4 に磁場発生中および発生前後の一巻きコイルの様子を示す．図 3.3 から磁場発生に伴うマクスウェル応力はコイル外側へ働くことがわかる．そのためコイル内側に挿入された測定プローブおよび試料への直接的な力は働かない．そのため実験後，破壊されたコイルを交換するだけで同一の測定系および試料での再測定が可能である．しかしながら，コイル破壊に伴う衝撃波による間接的な影響により測定プローブおよび試料が破損する場合もある．特に 150 T 以上の強磁場を発生する際には，破損を覚悟して実験に臨む必要がある．本研究では，この一巻きコイル法を用いて強磁場中電気抵抗率測定を行った.

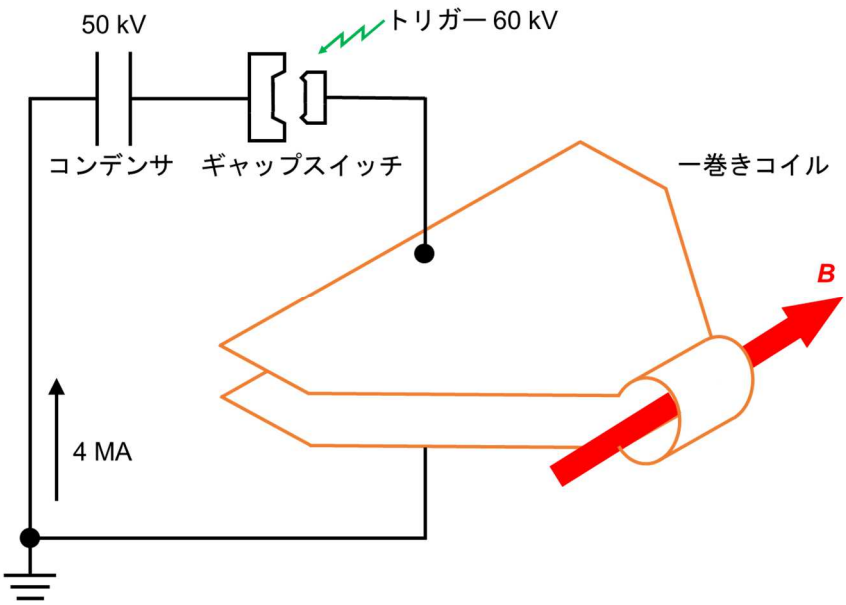


図 **3.1**　一巻きコイル法装置回路構成模式図

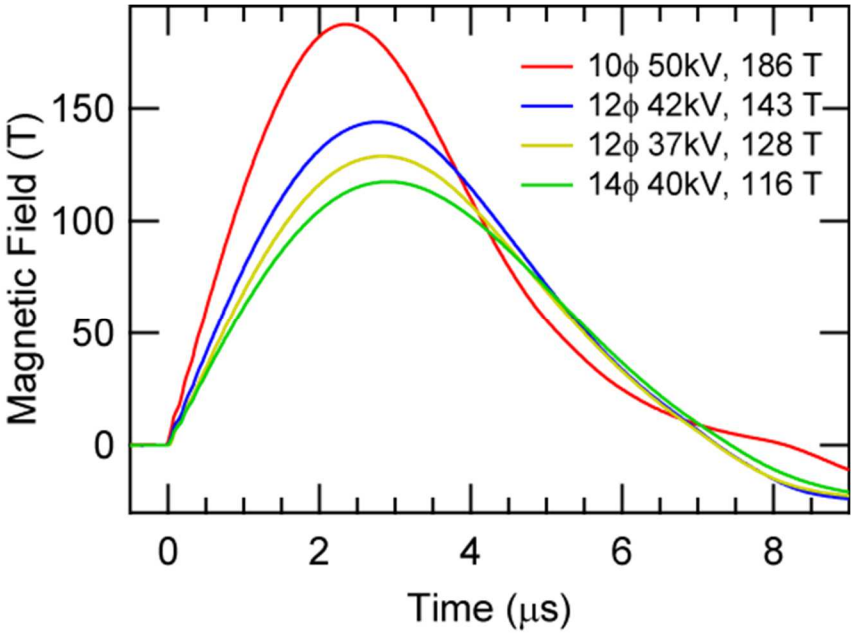


図 **3.2**　一巻きコイル法による磁場の時間依存性

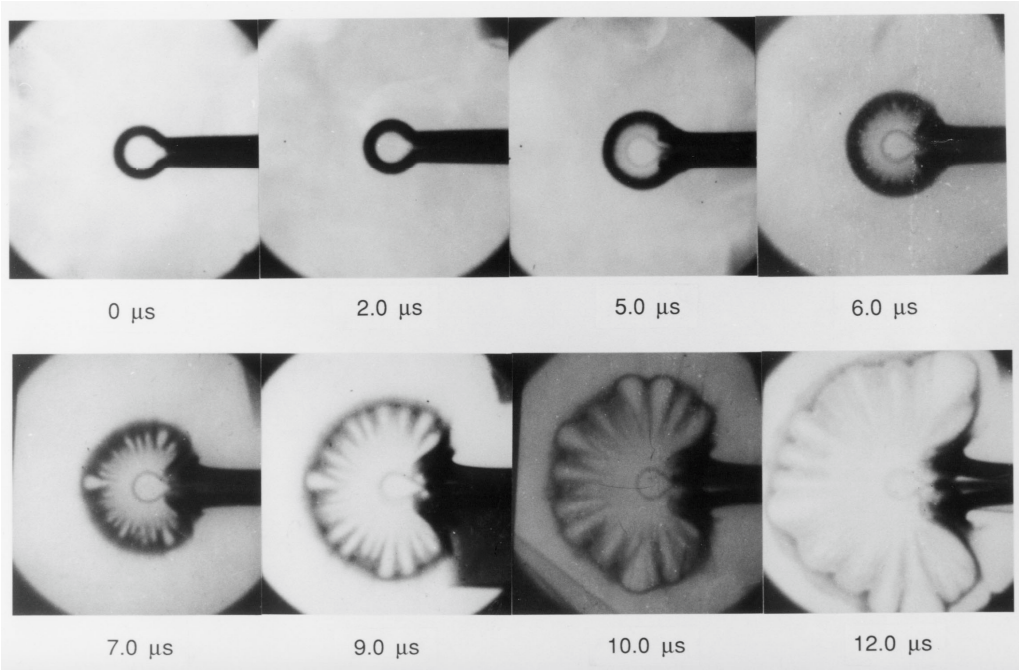


図 **3.3**　一巻きコイル法におけるコイル破壊の **X** 線写真 **[16]**

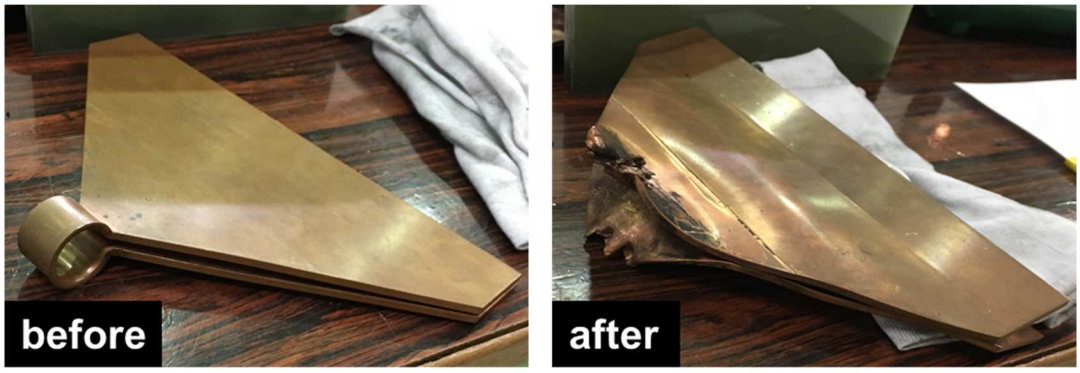


図 **3.4**　一巻きコイル磁場発生前後の比較

3.2　強磁場中電気抵抗測定

物性研究においてその物質の電気抵抗は，最も重要な物理量の一つである．ゆえに電気抵抗測定は磁場中においても，ホール効果測定，シュブニコフド・ハース効果を用いたフェルミ面形状の研究，量子ホール効果など多岐にわたり研究されている．特に超伝導-常伝導転移，巨大磁気抵抗，金属-絶縁体転移などの基底状態の量子力学的変化を伴う現象の研究において，低温で熱励起のない状態での磁場による物性の変化を電気抵抗から観測可能である点で，磁場中電気抵抗測定は非常に有用であるといえる．物質内の相互作用が強い物質に対しては，それに対応する大きさの磁場が必要となり，強磁場中での電気抵抗測定が求められる．しかし，電気抵抗測定が確立されている定常磁場中での測定に対し，より大きな磁場発生が可能であるパルス磁場中，特に破壊型においては，その制限された環境ゆえ測定技術に困難が存在する．この節では，本研究でも用いた，過去に研究実績のある“高周波透過法”による電気抵抗測定について説明する．

3.2.1　磁場中電気抵抗測定の技術的困難

100 T を超える破壊型パルス磁場中での電気抵抗測定には，いくつかの測定技術的困難が存在する．それらを文献 [16] [19] [20]を参考に説明する．

① 誘導起電力

磁場がループを貫くと，磁場の大きさに比例した誘導起電力が生じる．実際の測定では，導線や金属試料がこのループ形成に寄与する．誘導起電力の大きさ V は，

$$\boldsymbol{V = -\frac{d\Phi}{dt} = -\frac{dB(t)}{dt}S} \tag{3.1}$$

である．ここで，Φは磁束，B は磁束密度，S はループの面積である．パルス磁場の半周期のみを近似すると，

$$\boldsymbol{B = A\sin\left(2\pi\frac{t}{T}\right) \quad \left(0 \le \frac{t}{T} \le \frac{1}{2}\right)} \tag{3.2}$$

$$B = 0 \quad \left(\frac{t}{T} \leq 0, \frac{1}{2} \leq \frac{t}{T}\right) \tag{3.3}$$

となる．ここで，A は最高磁場の大きさ，T は磁場の周期である．例として，半径 1 mm のループに最大磁場 A = 100 T，周期 T = 8 μs の磁場が貫かれた場合を考えると，250 V 程度の誘導起電力が生じ，本来の信号よりも 2 - 3 桁大きい信号が計測されてしまうことがわかる．この対策として，ノイズの周波数と，電気抵抗測定に用いる信号の周波数をずらし，フィルタでノイズのみを除去するという手段がある．誘導起電力をフーリエ変換して求められるノイズの周波数は，1 MHz 程度までの範囲で分布している．そのため，それ以上の周波数を通すハイパスフィルタやバンドパスフィルタを用いた高周波測定が必要である．

② 誘導電流と発熱

電磁誘導によって試料内部に電場が誘導されると，試料内部の閉じた経路に沿って渦電流と呼ばれる誘導電流が流れる．この電流に伴うジュール熱によって試料の温度が変化してしまう．ここで図 3.5 のような半径 R の円盤型の試料に半径 r の円 O に沿って誘導される電場 E を考えると，

$$\int_O E d\vec{l} = -\int \frac{dB}{dt} dS \tag{3.4}$$

より，

$$E = -\frac{r}{2}\frac{dB}{dt} \tag{3.5}$$

となる．よって O に生じる電流密度 $i(r)$は，

$$i(r) = \frac{E}{\rho(B)} = -\frac{r}{2\rho(B)}\frac{dB}{dt} \tag{3.6}$$

となる．ここで，磁場 B における試料の抵抗率を $\rho(B)$とすると，単位時間当たりの試料の発熱量 W は，

$$W(B,t) = \int \rho(B) i^2 dSdz = \frac{c\pi R^4}{8}\left(\frac{dB}{dt}\right)^2 \frac{1}{\rho(B)} \tag{3.7}$$

となる．c は試料の厚さである．試料の熱容量 $C(T)V$ を考慮すると，微小時間 δt における試料の温度上昇 ΔT は，

$$\begin{aligned} \Delta T &= \frac{1}{C\big(T(t')\big)V}\int_{t'}^{t'+\delta t} W(B,t)dt \\ &= \frac{c\pi R^4}{8V}\frac{1}{C\big(T(t')\big)\rho(B)}\int\left(\frac{dB}{dt}\right)^2 dt \\ &= \frac{R^2}{8}\frac{1}{C\big(T(t')\big)\rho(B)}\int\left(\frac{dB}{dt}\right)^2 dt \end{aligned} \tag{3.8}$$

となり，試料半径の２乗に比例すなわち，面積に比例することがわかる．つまり渦電流による試料の温度上昇を抑えるには，磁場方向の試料断面積を極力小さくすることが有効である．

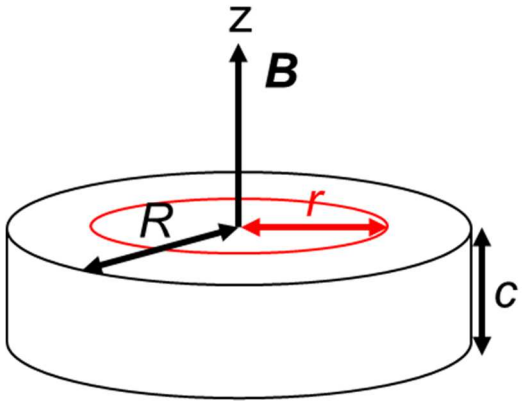


図 3.5　渦電流による温度上昇を見積もる試料例

③ マクスウェル応力

一般的な電気抵抗測定の手法である四端子法などの，試料に導線を接続する手法では，測定の際に試料に大きな電流を流す必要がある．そこにパルス磁場が印加されることによってローレンツ力が働く．これにより，導線や試料にマクスウェル応力が働くため，接触不良や試料の破損，振動運動による誘導起電力の発生に繋がる場合がある．ゆえに対策として，非接触の測定手段が有効である．

④ 放電ノイズ

放電ノイズとは，一巻きコイル法において，コンデンサバンクに充電された電圧を，エアギャップスイッチを用いて放電する際に生じるノイズである．スイッチングノイズとも呼ぶ．このノイズは，磁場発生直後と磁場極性が反転する付近で大きく発生することがわかっている．図 3.6 にそのノイズが生じた際の測定データを示す．大電圧を放電するため，このノイズを完全に除去することは不可能であるが，測定に用いる信号のバイアスの周波数をノイズの周波数分布領域からずらす，ノイズ電圧に対してバイアス電圧を十分大きくし信号対ノイズ比(S/N 比)をよくすることで，最小限にとどめることは可能である．また，ケーブル自体や接続部をアルミホイルで包むことで影響を減少できる場合もある．これらの手法によって除去しきれなかったノイズは，数値ロックイン検波という解析手法によって大部分を除去可能である．この手法については，後に詳細を記載する．

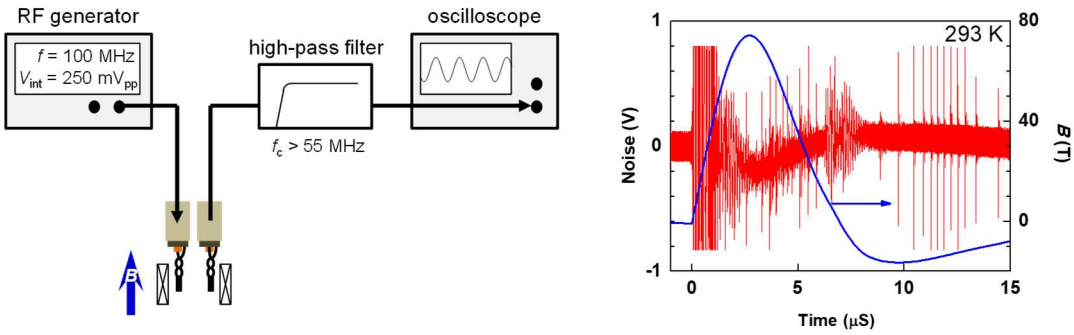


図 3.6　一巻きコイル法における電気抵抗測定の際に生じるノイズ [20]

⑤ 配線の引き回し

一巻きコイル法においては，放電ノイズおよび安全対策のため，測定機器等の実験装置をコンデンサバンクから離れた位置に配置する．そのため，測定信号を伝送するケーブルを長距離引き回すことになる．それにより予期せぬ巨大なループが生じ，ノイズが誘起される可能性がある．極力このノイズを避けるためには，絶縁シートなどを用いて配線と金属を接触させないことが重要である．

3.2.2　高周波透過法による電気抵抗率測定

高周波透過法とは，試料に直接導線を繋がず，数十から数百 MHz 程度の高周波信号を与え，その透過率の測定から電気抵抗率を求める，非接触電気抵抗率測定手法である．その周波数帯がラジオ周波数と近いことから，RF(Radio Frequency)透過法とも呼ばれる．この手法は，破壊型パルスマグネットを用いた 100 T 以上の強磁場中での電気抵抗測定による，$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$の磁場誘起超伝導-常伝導相転移の観測に成功した事例が報告されている [21] [22] [23]．これは高周波透過法が 3.2.1 節に示した磁場中電気抵抗測定の技術的困難に対して有効なためである．

この高周波透過法の原理を [24] [25] [26]を参考に説明する．図 3.7 に高周波透過法の概略図を示す．入力用，検出用の２つのソレノイドコイルの間に測定試料を挿入する．入力用コイルに入力された高周波信号によって誘起された電磁場が，試料を透過し検出用コイルで検出されるという仕組みになっている．磁場中測定時の磁場は，２つのソレノイドコイルと平行になるように印加する．このとき，試料が完全な絶縁体であれば，コイル間が空白の場合と変わらず 100 %の透過率となる．金属試料では，高周波信号に誘起された電磁場に対する誘導電流によって遮蔽効果が生じるため，透過率が減少する．この透過率は，信号の周波数，試料の電気抵抗率，厚さに依存するため，測定対象によってこれらを調整し，信号を検出できる程度にする必要がある．

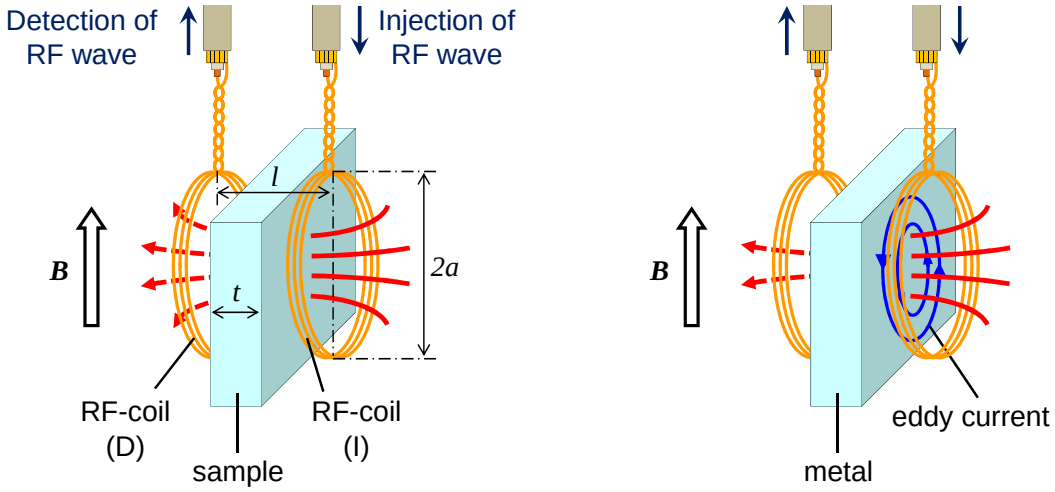


図 3.7　高周波透過法の原理概略 [26]

この試料を透過する高周波信号を，数式を用いて説明する．図 3.8 に式に用いるコイルと試料の配置と寸法を示した概略を示す．a はコイル半径，l はコイル間距離，t は試料の厚みである．試料の面積がコイルの面積より十分大きいとして，エッジ効果は無視して考える．コイル軸に沿って z 軸をとる円柱座標系を考えると，方位各成分のみを有するベクトルポテンシャル $A(r, z)$は次の方程式を満たす.

$$\frac{\partial^2 A}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial A}{\partial r}+\frac{\partial^2 A}{\partial z^2}-\frac{A}{r^2}=i\omega\mu_0\sigma A \tag{3.9}$$

ここで，ω は角振動数，μ_0 は真空の透磁率，σ は伝導率で $z < 0$ と $z > t$ の領域において $\sigma = 0$ である．変数 z を分離し 1 次ベッセル方程式に変換すると，

$$\frac{\partial^2 A}{\partial z^2}=(k^2+i\omega\mu_0\sigma)A \tag{3.10}$$

となる．ここで，k は分離変数である．これより，ベクトルポテンシャル $A(r, z)$は

$$A(r,z)=\int_0^\infty\left[a(k)e^{k'z}+b(k)e^{-k'z}\right]J_1(kr)dk \tag{3.11}$$

となる．ここで．k'^2 は$k^2+i\omega\mu_0\sigma$，係数$a(k)$，$b(k)$は境界条件によって決定される．$z > t$ の場合$a(k)=0$，$z < -u$ の場合 $b(k)=0$となる．また全区間の接点 $z = -u$，0，t で $A(r, z)$は連続である．$z = 0$，t のとき，表面電流密度は存在しない．この接点では$\partial A/\partial z$ も連続であるが，$z = -u$ の場合，$\partial A/\partial z$で電流ループは $\mu_0 I\,\delta(r - a)$となり不連続である．これらの境界条件に基づいて，$z > t$ で $A(r, z)$は

$$A(r,z)=2\mu_0 Ia\int_0^\infty\frac{kk'J_1(ka)J_1(kr)e^{-k(z+u-t)}}{(k+k')^2e^{-k't}-(k-k')^2e^{-k't}}dk \tag{3.12}$$

となる．コイル間に試料がある場合，試料を透過し検出用コイルに誘起される電圧 V_s は

$$V_s=2\pi i\omega aA(a,l-u) \tag{3.13}$$

となる．試料が存在しないまたは絶縁体試料で透過率 100 %の場合，$\sigma = 0$ ($k' = k$)となり，そのときのベクトルポテンシャル A_0 は

$$A_0(a, l-u) = 2\mu_0 Ia \int_0^\infty \frac{{J_1}^2(ka)e^{-kl}}{4} dk\,, \tag{3.14}$$

検出用コイルに誘起される電圧 V_0 は

$$V_0 = 2\pi i\omega a A_0(a, l-u) \tag{3.15}$$

となる．これより，透過率 V_s/V_0 は

$$V_S/V_0 = \int_0^\infty \frac{4kk'{J_1}^2(ka)e^{-k(z+u-t)}}{(k+k')^2 e^{-k't} - (k-k')^2 e^{-k't}} dk \Big/ \int_0^\infty {J_1}^2(ka)e^{-kl} dk \tag{3.16}$$

となる．実験では V_s と V_0 を測定し透過率を決定する．

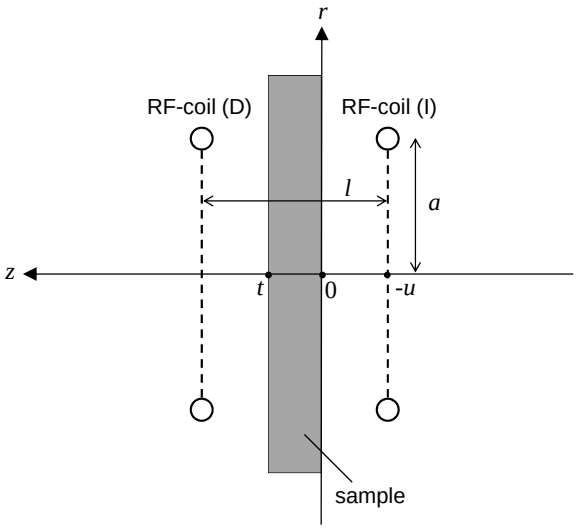


図 3.8　高周波透過法におけるコイルと試料の配置，寸法 [20]

図 3.9 に渦電流分布の試料依存性を示す．渦電流分布 *j(r)*は，

$$j(r) = i\omega\sigma A(r, i) \tag{3.17}$$

で表される．図 3.9 から渦電流分布はコイル半径 a と等しい $r = a$ のとき最大となり，r の増加に応じて激減することがわかる．$r = 2a$ では最大値の 10%程度となっている．そのため，試料の大きさが十分大きい場合，渦電流分布 *j(r)*の虚数部分は無視することができる．したがって，(3.16)で示した透過率 V_s/V_0 を ρ/f の関数で表すことができる．ここで，ρ は電気抵抗率，f は周波数である．

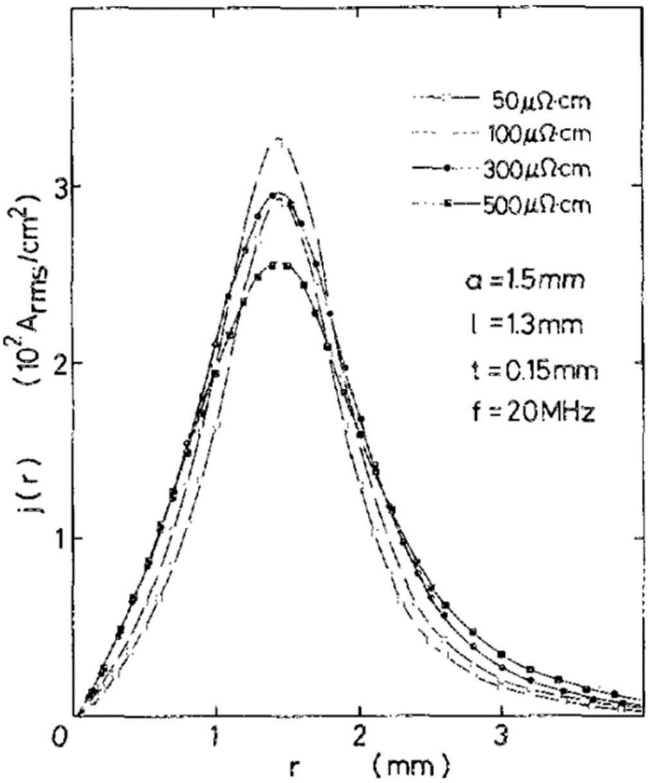


図 3.9　試料表面での渦電流分布試料依存性 [25]

図 3.10 に示すフォートラン計算によってこの関数は求められる．またこの計算は，位相情報も得られる．本研究では gfortran というソフトを使用した．図 3.11 このフォートラン計算によって得られた V_s/V_0 と ρ/f のグラフ(左)と異なる周波数における透過率の電気抵抗率依存性(右)を示す．周波数を固定する場合，大きい周波数を用いると透過率に対応する電気抵抗率も大きくなり，広い範囲での電気抵抗率測定が可能となる．これは高周波数で透過率が減少，つまり試料への侵入長が短くなり遮蔽されていることを意味する．より広い範囲の電気抵抗率を測定するには，高周波数を用いる必要がある．また，図に周波数 80，200 MHz における透過率 100 %のときの $Cd_2Os_2O_7$ の電気抵抗率を示す．これより，高周波透過法において f = 80 MHz では 208 K，f = 200 MHz では 195 K までの温度で透過率を電気抵抗率に換算できる．

```
program transmission

implicit none
integer n1, n2, s1, s2, s3
real a, l, t
real*8 f2, k1, k2, j1, j2, dk1, dk2, sum2
real*8 pi, u, tr1, tr2, x, y2
complex i
complex*16 f1_u, f1_d, sq, y1, f1, sum1
external f1, f2

open(1,file='transmission.txt')
write(1,*)'x    transmission(%) phase(deg.)'

  n2 = 1111111
  dk2 = 111111.0/n2
  sum2 = 0
  k2 = -dk2/2.0
  do s2 = 0, n2
    k2 = k2 + dk2
    y2 = f2(k2)
    sum2 = sum2 + y2*dk2
  end do

write(*,*) sum2

x = 0
  do s3 = 0, 150
    x = x + 5.0E-14
    n1 = 1111111
    dk1 = 111111.0/n1
    sum1 = 0
    k1 = -dk1/2.0
    do s1 = 0, n1
      k1 = k1 + dk1
      y1 = f1(k1, x)
      sum1 = sum1 + y1*dk1
    end do

tr1 = abs(sum1)/sum2*100
tr2 = -atan2(imag(sum1),real(sum1))*180/3.14159

write(*,*) x, tr1, tr2
write(1,*) x, tr1, tr2

end do

end program transmission

function f2(k2)
implicit none
real a, l
real*8 f2, k2, j2
a = 0.5E-3
l = 0.5E-3
j2 = besj1(k2*a)
f2 = j2*j2*EXP(-k2*l)
return
end

function f1(k1, x)
implicit none
real a, l, t
real*8 k1, j1, pi, u, x
complex i
complex*16 f1_u, f1_d, sq, f1
a = 0.5E-3
l = 0.5E-3
pi = 3.14159
t = 0.4E-3
i = (0,1)
j1 = besj1(k1*a)
u = 4E-7*pi
sq = SQRT(k1*k1 + i*2*pi*u/x)
f1_u = 4*k1*sq*j1*j1*EXP(-k1*(l-t))
f1_d = (k1+sq)**2*EXP(sq*t)-(k1-sq)**2*EXP(-sq*t)
f1 = f1_u/f1_d

return
end
```

図 3.10　V_s/V_0 を ρ/f に変換するフォートラン計算

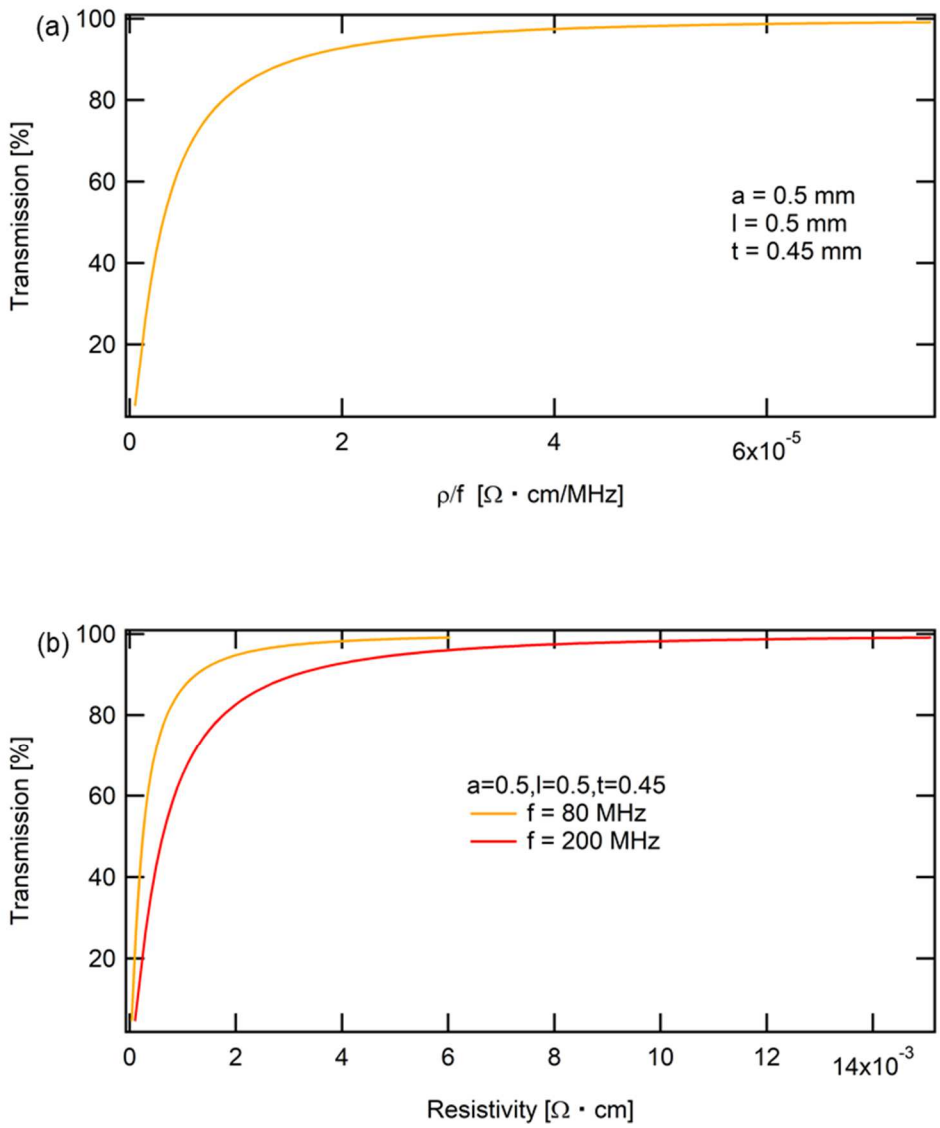


図 3.11　フォートラン計算結果

(a)透過率の ρ/f 依存性　(b)異なる周波数における透過率の電気抵抗率依存性

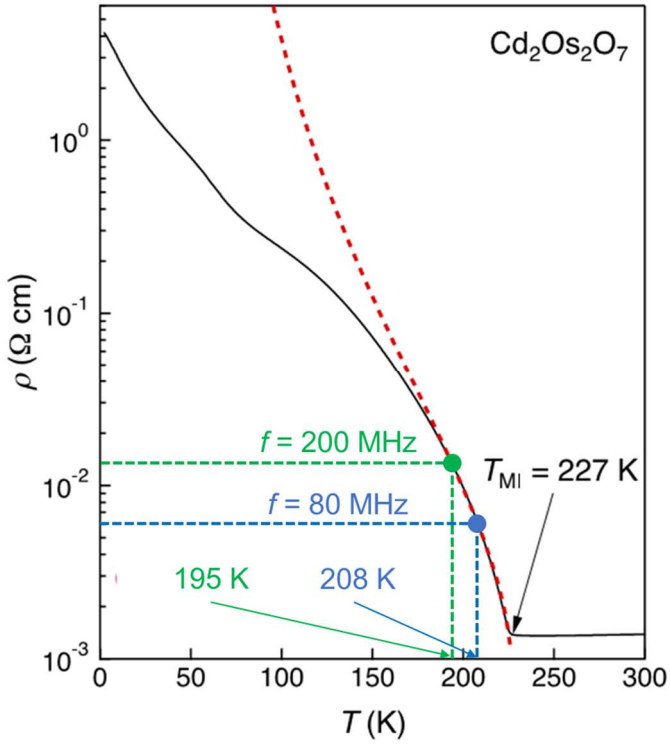


図 3.12　周波数 80，200 MHz における透過率 100 %のときの $Cd_2Os_2O_7$ の電気抵抗率 [10]

3.2.3　数値ロックイン検波

数値ロックイン検波とは，ラジオの振幅変調（AM: Amplitude Modulation）の考えと同様の信号解析手法で，計算によって信号の振幅，位相情報の取得が可能である．長所の 1 つとして，バイアス周波数から離れた周波数のノイズを除去できる点が挙げられる．

高周波透過法において，検出用コイルから観測される信号は，sin 波としてオシロスコープに記録される．バイアスの周波数を f_b，振幅を V_b，位相を φ_b，測定された信号の周波数を f_m，振幅を V_m，位相を φ_m とすると，wave(t)は

$$\mathrm{wave}(t) = \{V_m + v_b\}\cos(2\pi f_m t + \varphi_m) \tag{3.18}$$

となる．ここで，v_b は，実際の電気抵抗率に相当する高周波信号であり，

$$v_b = V_b \cos(2\pi f_b t + \varphi_b) \tag{3.19}$$

と表される．周波数は $f_b \ll f_m$ を満たす．この wave(t)に f_b の sin，cos 成分をそれぞれ掛け合わせる．

$$\mathrm{wave}(t) \times \sin(2\pi f_b t) \tag{3.20}$$

$$\mathrm{wave}(t) \times \cos(2\pi f_b t) \tag{3.21}$$

これらは，f_b，f_m の成分に分けられ，フィルタの原理と同様に f_b の成分のみを取り出すことができる．本研究では，グラフ作成プログラミングソフト Igor Pro を，デジタル FIR(Finite Impulse Response)フィルタとして低域通過を行った．これを(3.20)，(3.21)に適用した結果をそれぞれ，FIR[sin]，FIR[cos]とすると，v_b の振幅 V_b は，

$$V_b = \sqrt{(2\mathrm{FIR}[\sin])^2 + (2\mathrm{FIR}[\cos])^2} \tag{3.22}$$

位相 φ_b は，

$$\varphi_b = \left(\frac{\mathrm{FIR}[\sin]}{\mathrm{FIR}[\cos]}\right) \tag{3.23}$$

となる．図 3.13 にこの手法によって得られる高周波信号のロックイン検波振幅の概

念図を示す．赤線がロックイン検波された振幅である．右図は，磁場誘起絶縁体金属転移の際に観測が予想される波形である．

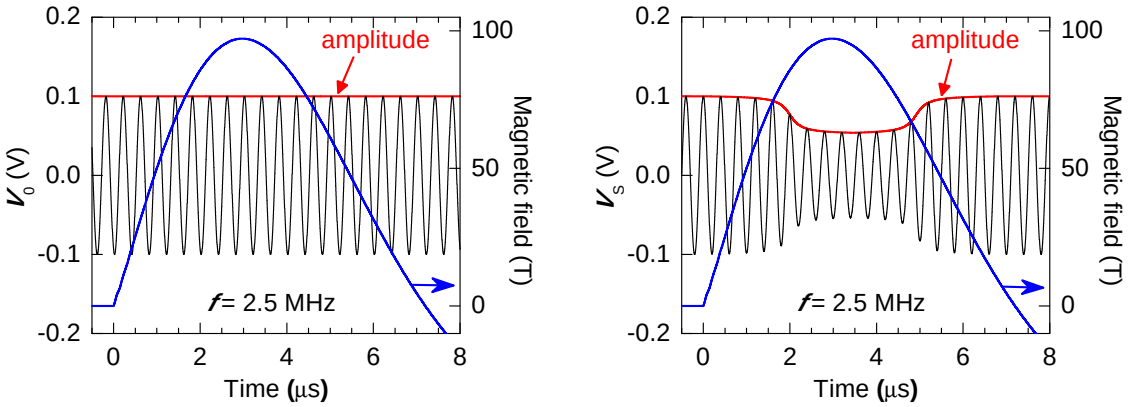


図 3.13　磁場中高周波透過による数値ロックイン検波された振幅の変化の概念図 [20]

3.3　実験方法

この節で高周波透過法による破壊型パルス磁場中電気抵抗率測定の実験準備，手順を示す.

3.3.1　磁場ピックアップコイル，クライオスタット作成

実験に際して，発生した磁場の大きさを測定するためのピックアップコイル，試料を冷却するためのクライオスタットを自作した．ピックアップコイルの芯およびクライオスタットは FRP(Fiver Reinforce Plastic)で出来ており，低温に対しての耐性が強いという利点がある．冷却は液体ヘリウムをこのクライオスタットに流すことで行う．また，このクライオスタット内部に，後述する高周波透過法用プローブを挿入し，磁場ピックアップコイル，高周波コイル，試料すべてが一巻きコイルの円心に来るような構成とした．ピックアップコイルの位置は，先端から 12 mm とした．図 3.14 に自作した磁場ピックアップコイル一体型クライオスタットの構成概略，図 3.15 に作成したクライオスタットの画像を示す．このクライオスタットは，実験では専用の設置台に設置し，その上にボビンをかぶせ，真空チャンバとする．図 3.16 に設置台に設置されたクライオスタット，図 3.17 にボビンを被せた後の様子を示す．真空にすることで，液体ヘリウムによる冷却効率，破壊に伴う衝撃波軽減の２つの利点が生まれる．また，設置台には磁場ピックアップコイルと接続するための同軸ケーブルおよびそこから延長された銅線が備えられている．接続ははんだ付けで行うが，このはんだ付けが甘いと磁場測定に大きな支障をきたすため，特に注意して作業をする必要がある．はんだ付け後は，２か所の接続部分が接触しないよう十分距離をとったうえで，カプトンテープを張りつけて絶縁した.

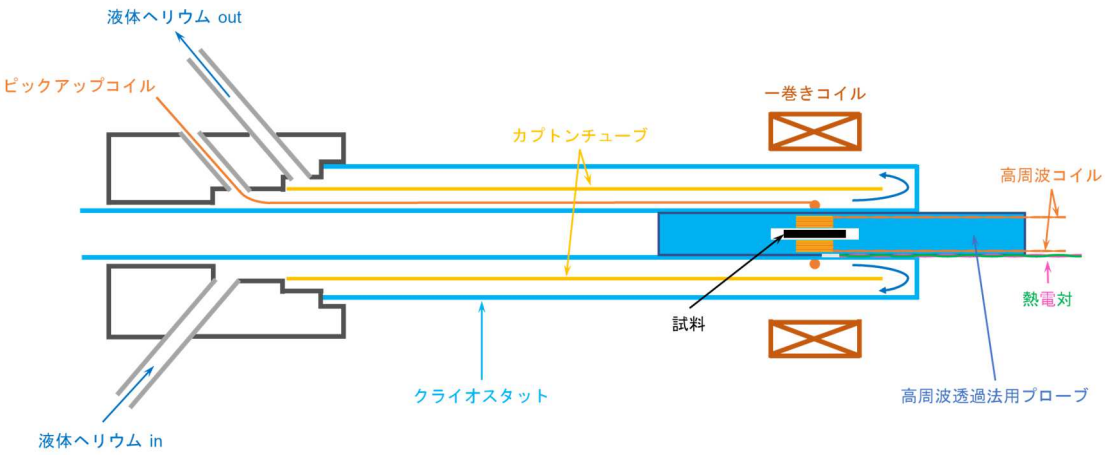


図 **3.14**　ピックアップコイル一体型クライオスタット，
高周波透過法用プローブ構成概略

図 **3.15**　**FRP** 製クライオスタット

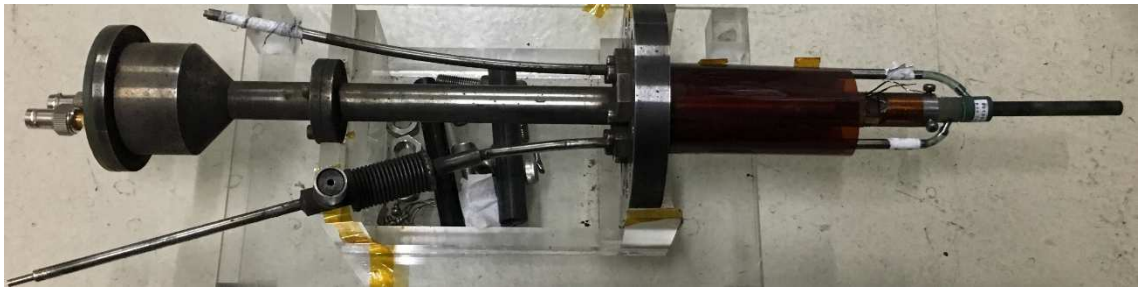


図 **3.16**　台設置後のクライオスタット

図 **3.17**　ボビン被覆後のクライオスタット

3.3.2　高周波透過法用プローブの作成

高周波透過法による磁場中電気抵抗率測定を行うにあたり，透過率測定プローブを自作した．プローブは，ソレノイドコイル２つ，コイルを固定する本体，熱電対の３つで構成されている．以下に作成手順を示す.

① 厚さ 1 mm の FRP 板に直径 1.3 mm 程度の穴を２つ空ける.
② 穴を含めた横 2 mm，縦 10 cm 程度の棒状に切り取る.
③ 厚さ 0.5 mm の FRP 板を②と同様の形状に切り取り，穴付近 1 cm 程度に対応する部分を切り取り２つに分ける.
④ 接着剤スタイキャスト 1266 を用いて, 穴の空いた厚さ 1 mm の FRP２枚の間に 0.5 mm の FRP を穴部分に空間を作るように接着し, 室温で１０時間程度乾燥させる．これがプローブの本体となる.
⑤ 乾燥中に，直径 1 mm の FRP 棒を芯として，AIW 規格被覆の直径 0.06 mm の銅線を１０回巻いたソレノイドコイルを２つ作成する.
⑥ 芯となっている FRB 棒を適度に切り落とし，切れ端を顕微鏡で観察しながらやすりで慎重に削る.
⑦ 本体の乾燥が完了したら，コイルの線を這わせるための溝を掘る.
⑧ 直径 4 mm のクライオスタット内管に入るように，やすりで本体の角を削る．この際削るのは，穴の中心から 12 mm までとする.
⑨ スタイキャスト 1266 で本体の穴部分に１つ目のソレノイドコイルを接着する．この際，２つの穴間のスペースにはテフロンシートを挟んでおくとよい.
⑩ １つ目が乾燥したら，２つ目も同様に接着する．この際，１つ目のコイルの芯が飛び出しているので，接着剤を混ぜる用の舟などに乗せて乾燥させるとよい.
⑪ 乾燥が完了したら，超音波カッターを用いて余分なコイルの芯を適度に切り落とす.
⑫ 顕微鏡で観察しながらやすりで切れ端を削る．突起が残っていると，クライオスタットに入らないのでギリギリまで削る必要がある．誤ってコイルを切ってしまうと全て初めから作り直しになるので，細心の注意を払う.
⑬ クロメル線，コンスタンタン線を用いた熱電対を作成し，スタイキャスト 1266 で本体に接着する．この際接着する場所は，コイルの線を這わせていない面で，先端は本体の穴付近に来るようにする．ここまでで，プローブの完成.
⑭ 真空チャンバの蓋となる，２つの同軸ケーブルと SMA のコネクタのついた円形の

FRP 板にプローブを接続する．

⑮ コイルの線をそれぞれ同軸ケーブルにはんだ付けする．コイルの本体から離れる部分は力がかかりやすく，断線の恐れがあるので，テフロンテープやカプトンテープ，カプトンチューブなどで力がかかりづらくなるように補強しておくとよい．チューブははんだ付け前に同軸ケーブルに通しておく．

⑯ 熱電対は蓋に空いた穴を通し，スタイキャスト 1266 で固定する．隙間があると真空が破れてしまうので，確実にふさいでおく．

⑰ 熱電対の端を強度の高い銅線でつなぐ．

図 3.18 にプローブの模式図，図 3.19，図 3.20 に完成したプローブの画像を示す．プローブもクライオスタットと同様に真空チャンバ内に設置する．

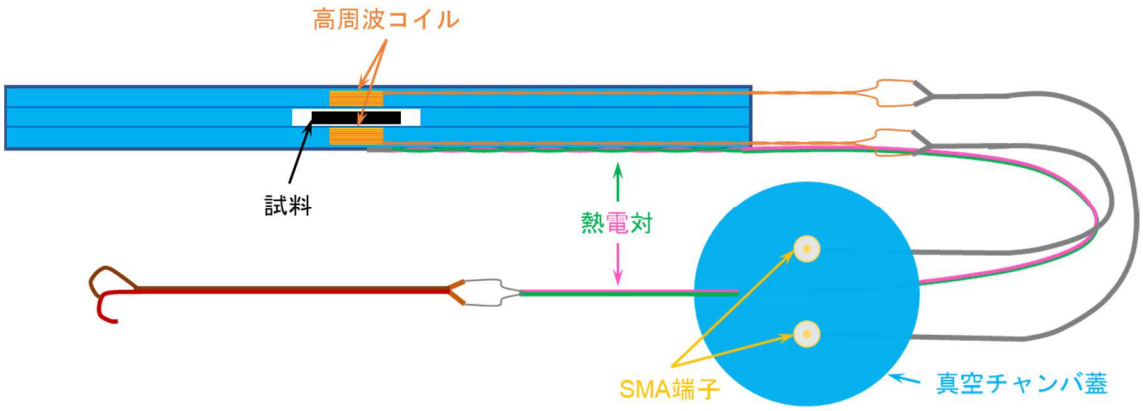


図 3.18　高周波プローブ模式図

図 3.19　(左)自作高周波透過用プローブ，(右)コイル，試料挿入スペース部分拡大

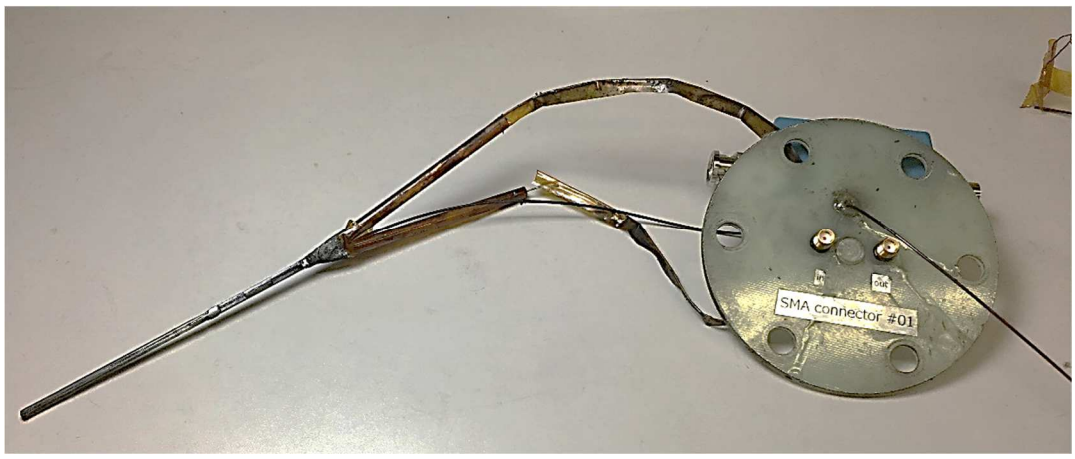


図 **3.20**　同軸ケーブルにはんだ付け後の自作高周波透過法用プローブ

3.3.3　一巻きコイル準備

実験では最大 50 kV の高電圧を用いるため，ショート対策の絶縁が非常に重要である．著者の所属する，物性研究所国際超強磁場施設において，長年の経験から得られた一巻きコイルおよび実験装置に施す対策を以下に示す.

① 一巻きコイルの角，電極部分をやすりで磨く．突起などがあるとショートの恐れがある.
② 台形(小)，富士山(大)型２枚のポリエチレンシートで一巻きコイルの電極部分を分離する.
③ 極低温から高温領域まで，優れた機械的，電気的，化学的特性をもつカプトンシート２枚で一巻きコイルの円部分を絶縁する．図 3.21 に②，③施策後の一巻きコイルの様子を示す.
④ 一巻きコイルを設置する装置の電極部分および絶縁シート間の汚れをふき取る．電極部分に傷がある場合はやすりで磨く.
⑤ 一巻きコイル設置後，コイルの円部分と電極側を離すようにポリエチレンシートを挟み込む．図 3.22 にその様子を示す.

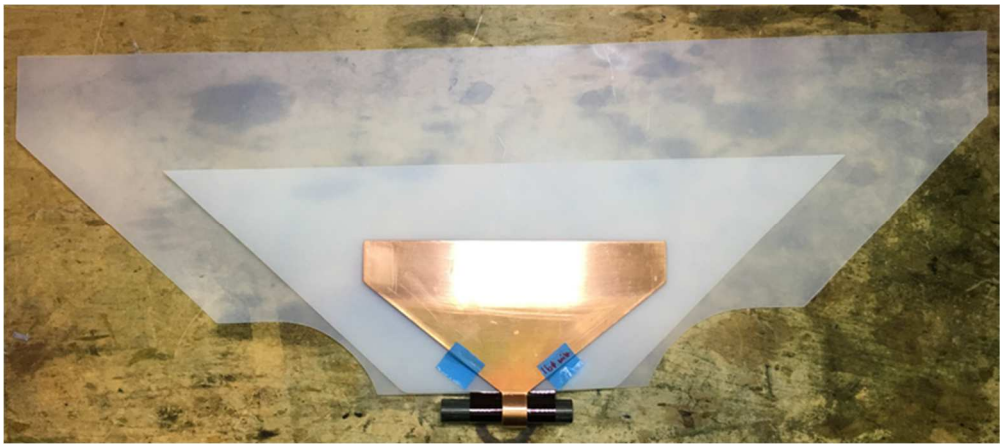


図 **3.21**　一巻きコイル絶縁対策後

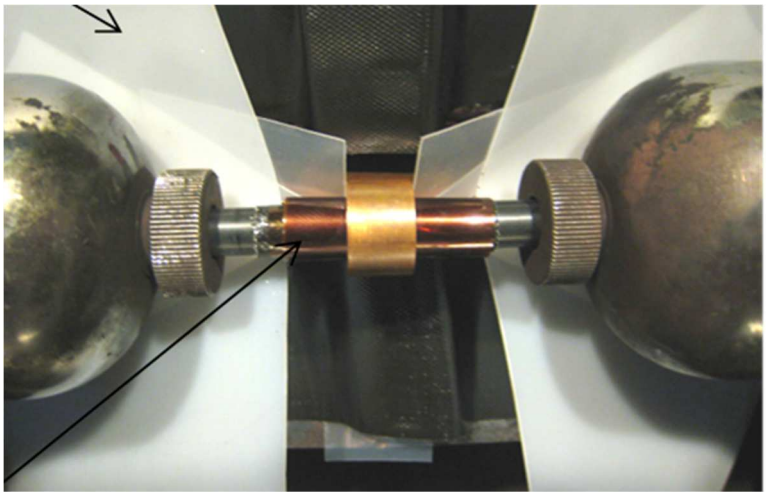


図 **3.22**　一巻きコイル装置設置後の絶縁対策 **[20]**

3.3.4　実験試料

図 3.23 に本研究で用いた $Cd_2Os_2O_7$ の画像を示す．縦 2.95 mm，横 2.2 mm，厚み 0.45 mm の板状の焼結体である．作成方法は，750-900℃に維持された温度勾配炉で AgO を酸素の供給源として，密封石英管中で CdO と Os から 1 週間かけて成長させるというものである [7]．物性研究所の廣井善二教授，東京工業大学の山浦淳一准教授，物質・材料研究機構の廣瀬陽代氏に提供していただいた．

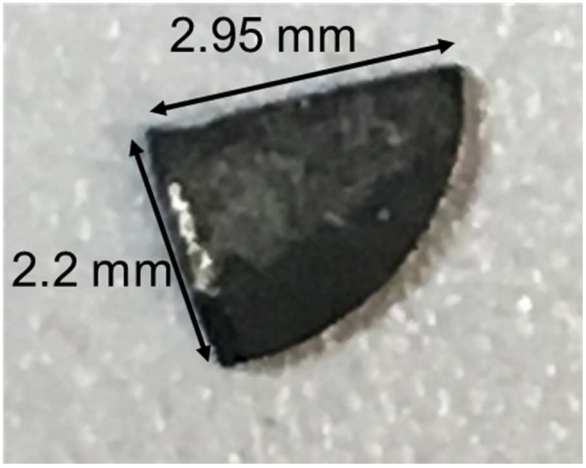


図 3.23　$Cd_2Os_2O_7$ の板状焼結体試料

3.3.5　実験装置

本研究で用いた測定用実験装置を紹介する．

① 横型一巻きコイルシステム

本研究の肝となる 100 T 以上のパルス強磁場を発生させる装置である．横型とは，一巻きコイルの円部分が横向きになるよう設置する仕組みに由来する名称である．同様の破壊型パルス磁場発生装置として，縦型一巻きコイルシステムも存在する．こちらは，温度調整クライオスタットを用いた精密な温度変化測定や 2 K 程度までの極低温の測定に適しているが，コイル内径が 14 mm 以上に制限される．横型はコイルでは標準的な 7 mm の外径のクライオスタットで内径 10 mm 以上の一巻きコイルで~~制限で~~実験を行えるため，発生できる磁場の大きさの面で有利である．図 3.24 に装置外観を示す．

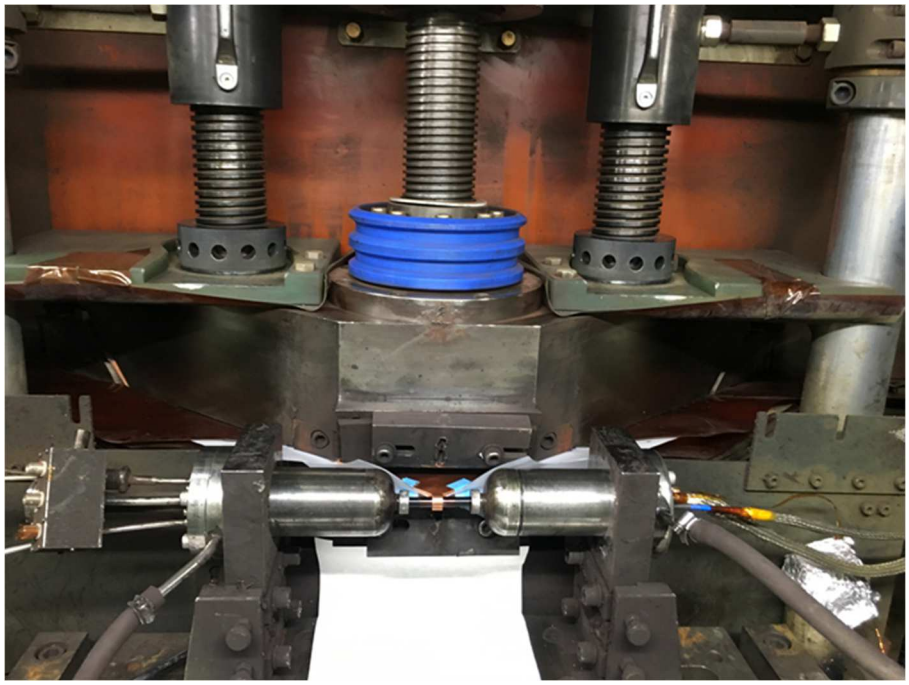


図 3.24　横型一巻きコイルシステム

② SIGNAL GENERATOR

ROHDE & SCHWARZ 社の SMC100A 型の高周波信号発生用の装置である．図 3.25 に外観を示す．周波数を 9 kHz ~ 1.1 GHz の範囲で選択できる．

③ アンプ

THAMWAY 社の T142-432AA 型の信号強度を増幅する装置である．図 3.26 に外観を示す．500 mV までの信号を増幅できる．

図 3.25　SIGNAL GENERATOR

図 3.26　アンプ

④ Delay Pulse Generator

STANFORD RESEARCH SYSTEMS 社の DG535 型の信号を短時間のみ入力するためのゲートとして用いた装置である．図 3.27 に外観を示す．アンプで増幅された信号を長時間入力し続けると，コイルが焼き切れる恐れがあるため，入力時間を制限する必要がある．本研究では，磁場発生時間に対して十分な時間である，30 μs に設定した．

⑤ スイッチ

ゲート開閉用に用いた R&K 社製のスイッチである．12 V のバッテリーを供給源として，5 V の定電圧電源となっている．図 3.28 に外観と 5 V 電源の回路図を示す．

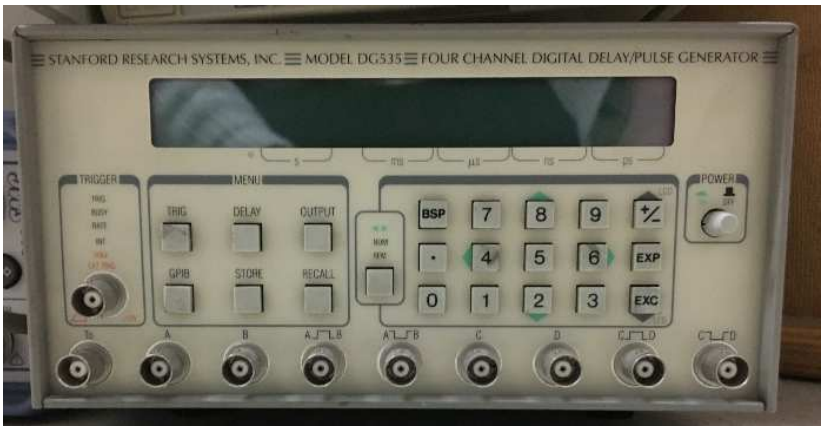


図 3.27　Delay Pulse Generator

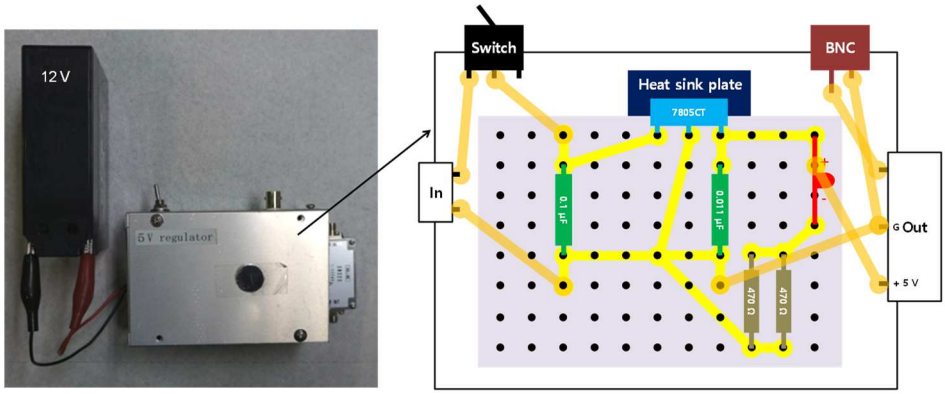


図 3.28　ゲート用スイッチと 5 V 電源回路図 [20]

⑥ バンドパスフィルタ

R&K 社製の測定用高周波信号を通し，ノイズを遮蔽するためのフィルタである．図 3.29 に外観を示す．本研究では，80 MHz，200 MHz のバンドパスフィルタを用いた．

⑦ オシロスコープ

TELEDYNE LECROY 社の HDO4054 型の磁場および高周波信号の波形を記録する装置である．図 3.30 に外観を示す．このオシロスコープは，500 MHz までの周波数を捉えられ, 2.5 GS/s までサンプリング可能である. 横軸の時間は 5.00 μs/div, 2.5 GS/s, 縦軸は信号強度に応じて調整した値に設定した．

図 3.29　バンドパスフィルタ

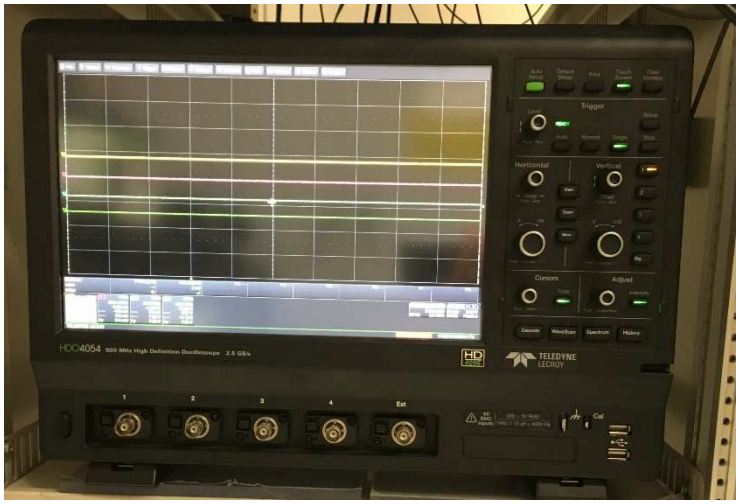


図 3.30　オシロスコープ

3.3.6　実験ブロックダイアグラム

図 3.31 にここまでに説明した装置を組み合わせた，高周波透過法による磁場中電気抵抗率測定を行う際のブロックダイアグラムを示す．また，図 3.32 にシールドボックス内の接続された装置の画像を示す．

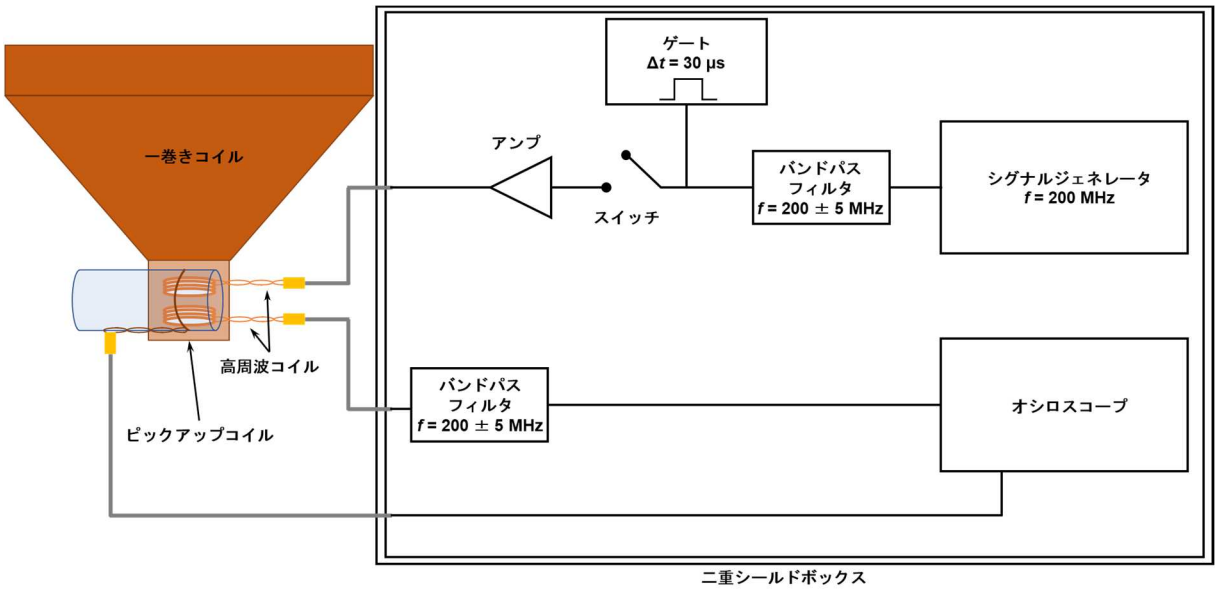


図 **3.31**　実験ブロックダイアグラム

図 **3.32**　シールドボックス内で接続された測定用実験装置

3.3.7　実験手順

高周波透過法による $Cd_2Os_2O_7$ の破壊型パルス磁場中電気抵抗率測定の実験手順を大まかに示す.

① 二重シールドボックス内に，測定用実験装置を設置しそれぞれを接続する.
② 横型一巻きコイルシステムの左側から真空チャンバ内に入ったクライオスタットを設置する.
③ 絶縁対策を施した一巻きコイルを，横型一巻きコイルシステムに設置する．この際，クライオスタット内のピックアップコイルの位置が一巻きコイルの中心に位置するよう入念に調整する.
④ 横型一巻きコイルシステムの右側から真空チャンバ内に入った高周波透過法用プローブを設置する．こちらも，高周波コイルおよび試料が一巻きコイルの中心に来るよう入念に調整する.
⑤ 高周波信号の応答を確認し，入力信号の強度を調整する.
⑥ 試料 $Cd_2Os_2O_7$ を高周波透過法用プローブに設置する．クライオスタット内に挿入する際は，アピエゾングリスをプローブの試料周辺に塗る．これは，熱接触によって効率よく試料の温度を冷やすこと，挿入部の隙間からの真空の破れを防ぐことを目的としている.
⑦ チャンバ内を真空に引く.
⑧ トランスファーチューブという二重管を用いて，クライオスタットと液体ヘリウムベッセルを繋ぐ.
⑨ 液体ヘリウムを流し，ゼロ磁場中で高周波信号の透過率の温度依存性を測定する.
⑩ 2 kV のテスト充放電を行なう.
① 狙いの温度に調整し，破壊を伴うメイン充放電による磁場中での透過率変化を測定する.

第4章　実験結果・考察

4.1　実験結果

$Cd_2Os_2O_7$ の磁場中電気抵抗率測定の結果を示す.

4.1.1　定常磁場中の電気抵抗率温度依存性

物理特性測定装置(PPMS)を用いて 14 T までの定常磁場中およびゼロ磁場中での $Cd_2Os_2O_7$ の電気抵抗率温度依存性を測定した．以下に測定結果を示す.

図 4.1 に 300 K から 30 K までの温度を 2 K 変化するごとに測定した結果を示す. 温度降下時は 12 T 印加，温度上昇時はゼロ磁場で測定した.

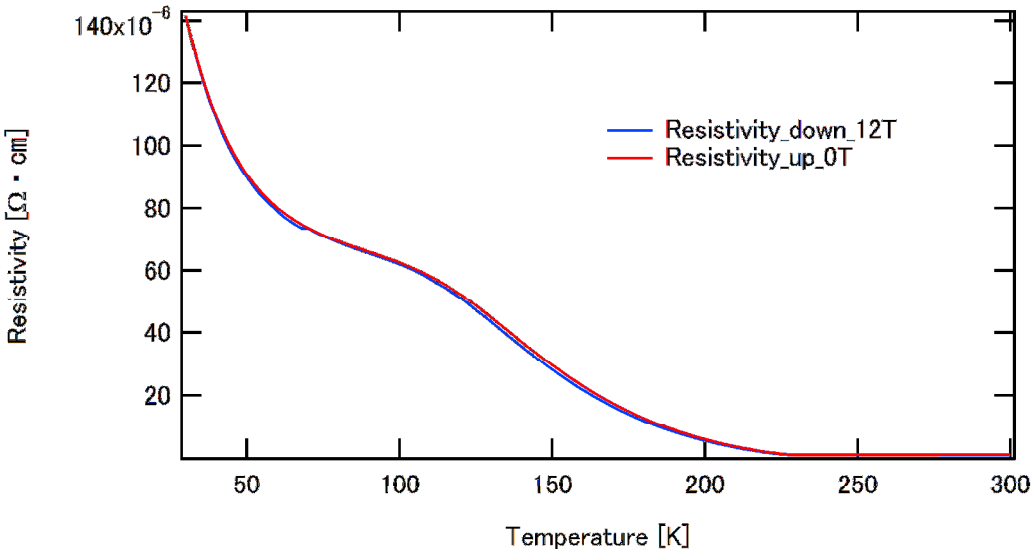


図 4.1　PPMS を用いた 300 K から 30 K までの定常磁場中電気抵抗率温度依存性

図 4.2 に 300 K から 200 K までの温度を，300 K ⇄ 240 K は 1 K，240 ⇄ 200 K は 0.1 K ごとに測定した結果を示す．(a)はゼロ磁場，(b)は 5 T，(c)は 10 T，(d)は 14 T の測定結果，(e)は異なる磁場での電気抵抗率の温度依存性の比較を示している．(e)は細線が温度下降時，太線が上昇時の結果である．

ゼロ磁場中の結果から本研究で用いた試料の電気抵抗率温度依存性が文献値 [10] とよく一致していることがわかる．また，ゼロ磁場中と比較して，14 T までの磁場中では電気抵抗率に有意な変化はほとんど見られないことが分かった．

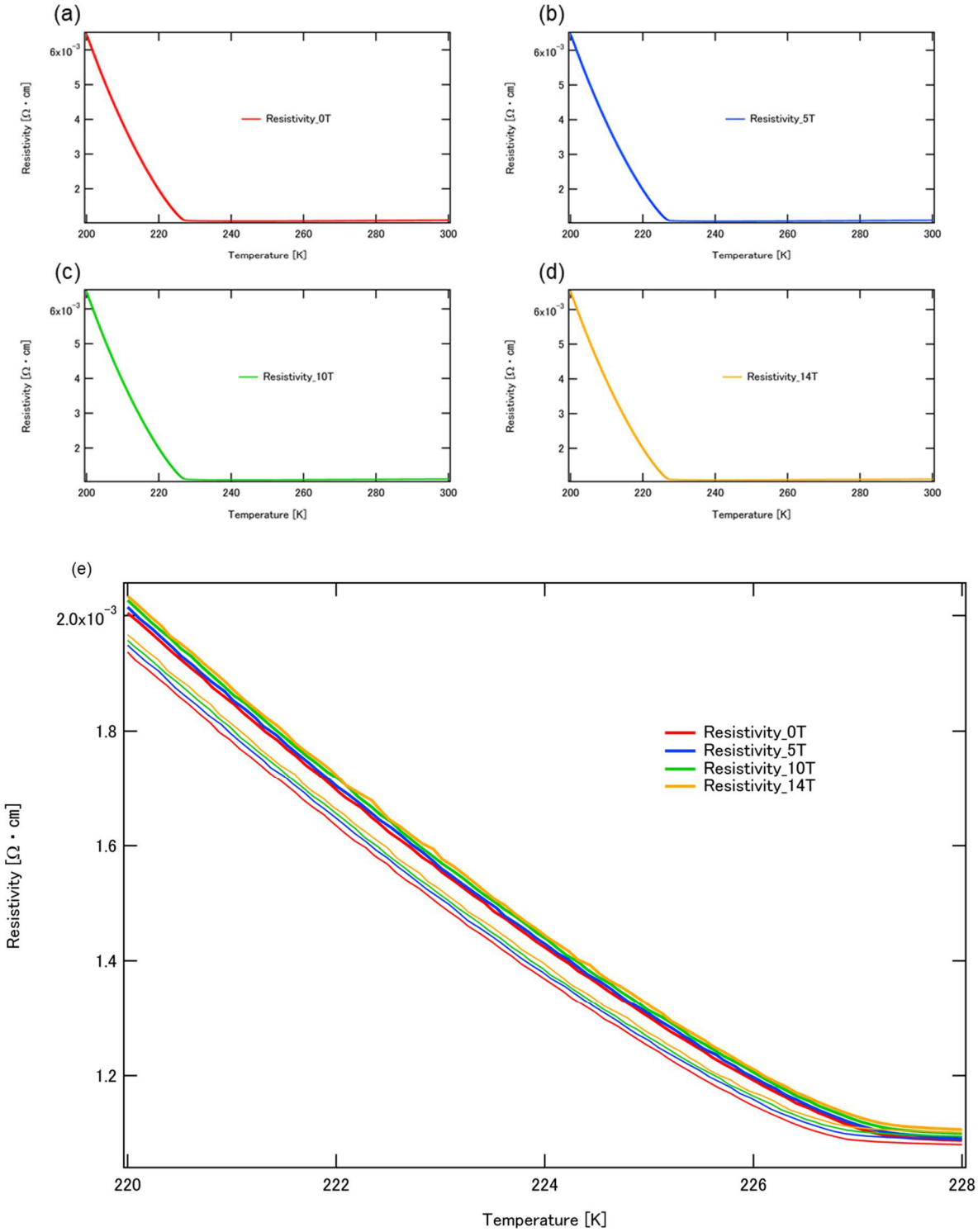


図 4.2　PPMS を用いた 300 K から 200 K までの
定常磁場中電気抵抗率温度依存性

(a) ゼロ磁場，(b)　5 T，(c)　10 T，(d)　14 T，(e)　転移温度付近での比較

4.1.2　ゼロ磁場での透過率温度依存性

高周波透過法を用いてゼロ磁場中で $Cd_2Os_2O_7$ の透過率の温度依存性を測定した．これは，プローブの性能評価，熱電対の温度校正を目的として行った．

図 4.3 に試料を入れずに f = 200 MHz で透過率を測定した結果，図 4.4 に周波数 f = 80 MHz，試料の厚さ t = 0.45 mm，図 4.5 に周波数 f = 200 MHz，試料の厚さ t = 0.45 mm，図 4.6 に周波数 f = 200 MHz，試料の厚さ t = 0.4 mm のときの透過率の温度依存性を示す．

PPMS で測定した $Cd_2Os_2O_7$ の転移温度を指標にし，T_{MI} = 227 K となるように熱電対の校正を行った．

図 4.3 から本研究で用いたプローブの透過率は，100～300 K の温度において，係数 -0.00049 で比例していることがわかる．

図 4.4 は 200 K 付近で透過率が飽和しているように見える．しかし，150 K 付近から減少するふるまいがみられる．

図 4.5 は転移温度以下で透過率が上昇し続けている．190 K 付近で増加率が減少していることが見てとれる．

図 4.6 は図 4.5 同様に転移温度以下で透過率が上昇し続けている．増加率の変化点は 160 K 付近となっている．

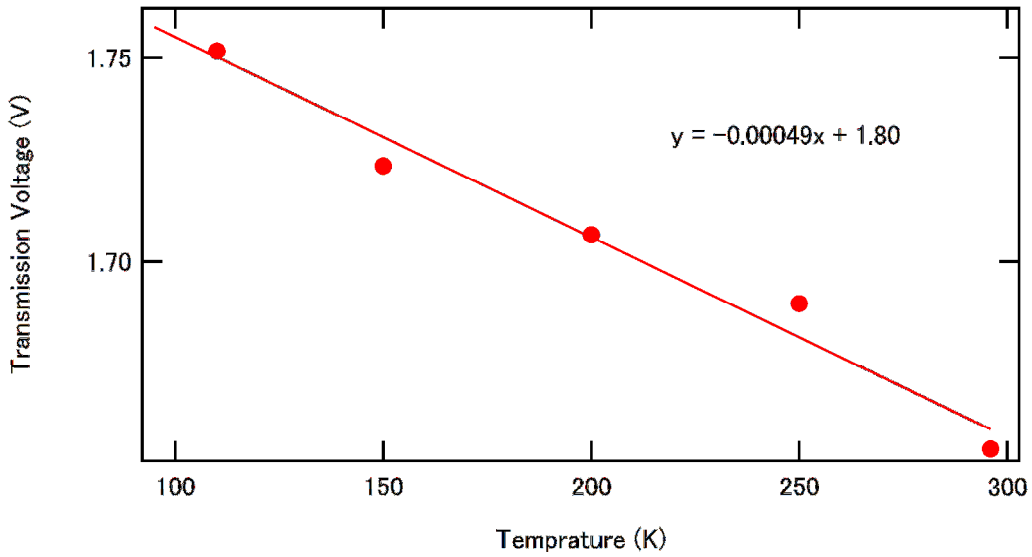


図 4.3　高周波プローブの温度依存性

図 4.5，図 4.6 において，転移温度以下で透過率が急上昇した後，緩やかに上昇するのは，図 4.3 より，透過率飽和後にプローブ自体の高周波信号が増加したためであると考えられる．図 4.4 の飽和後の透過率減少は原因不明であるが，測定中に配線が金属接触するなどして，信号強度が変化してしまった可能性が考えられる．

３章で示したフォートラン計算の結果から，透過率が 100 %に漸近するのは，f = 80 MHz では 208 K，f = 200 MHz では 195 K ということがわかっている．図 4.4，図 4.5 の結果は概ねこの値と一致している．しかし，図 4.6 の結果は 195 K で透過率 85 % 程度であり，大きく外れているように思える．

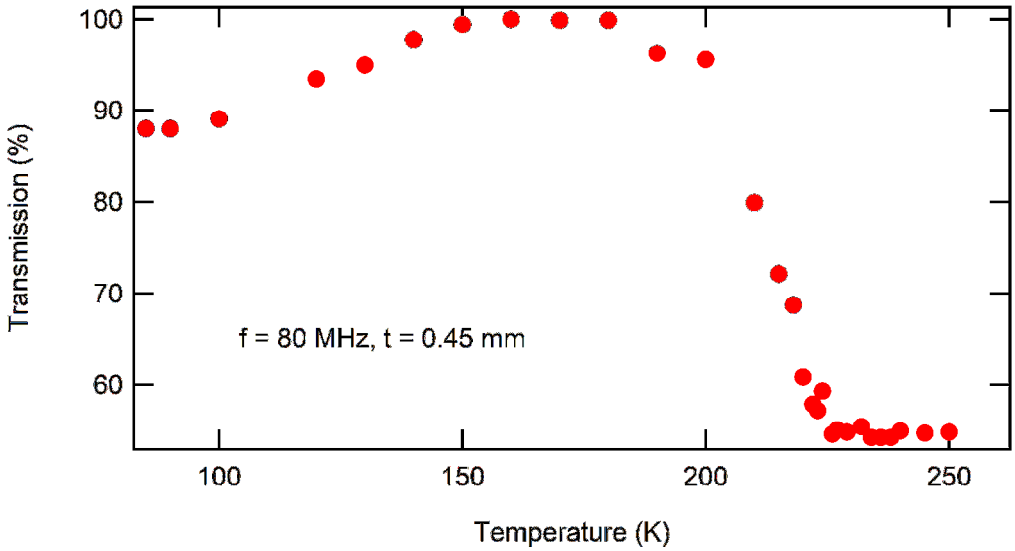


図 4.4　f = 80 MHz，試料の厚さ t = 0.45 mm のときの透過率の温度依存性

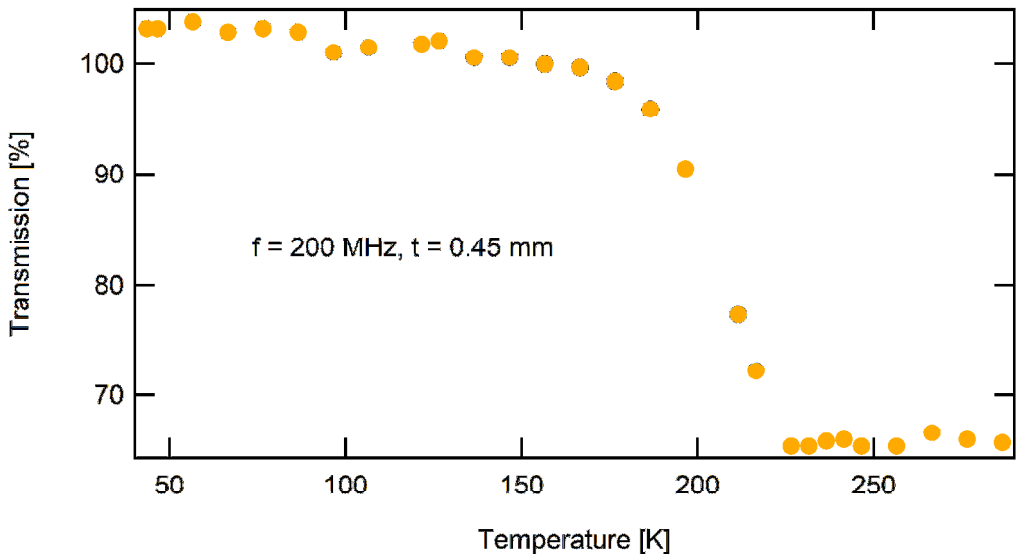


図 **4.5** ***f*** **= 200 MHz，**試料の厚さ ***t*** **= 0.45 mm** のときの透過率の温度依存性

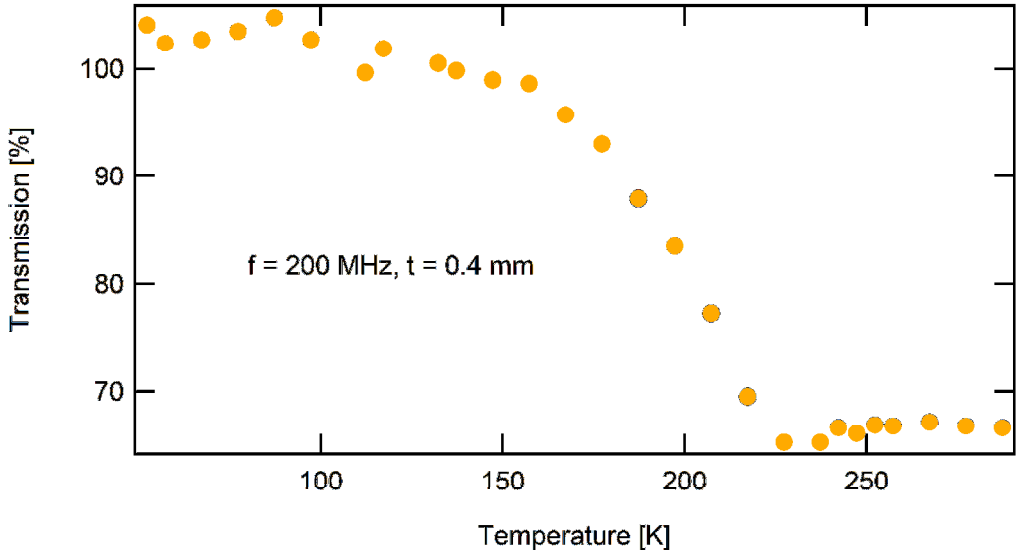


図 **4.6** ***f*** **= 200 MHz，**試料の厚さ ***t*** **= 0.4 mm** のときの透過率の温度依存性

4.1.3　破壊型パルス磁場中電気御抵抗率測定

高周波透過法を用いて破壊型パルス磁場中で $Cd_2Os_2O_7$ の透過率測定を行った．測定は，発生磁場の大きさ，磁場発生時の温度を変えて複数回測定した．以下に測定結果を示す．透過率と磁場の時間依存性の結果では，青線が磁場，橙色線が透過信号，赤線が透過信号の数値ロックイン検波結果の振幅，緑線が磁場発生後の透過信号の磁場上昇時の振幅を示している．

転移温度前後の透過率比較のための実験を行った．図 4.7，図 4.8 に測定結果を示す．高周波信号の周波数は 80 MHz，コイル内径は 16 ϕ（内直径 16 mm：以下異なるコイル径も同様に表記する），充電電圧は 38 kV で最大磁場は 103 T であった．転移温度以上の 290 K では，緑線に示すように透過率の大きな変化は見られないが，転移温度以下の 154 K では，透過率に大きな乱れがみられる．

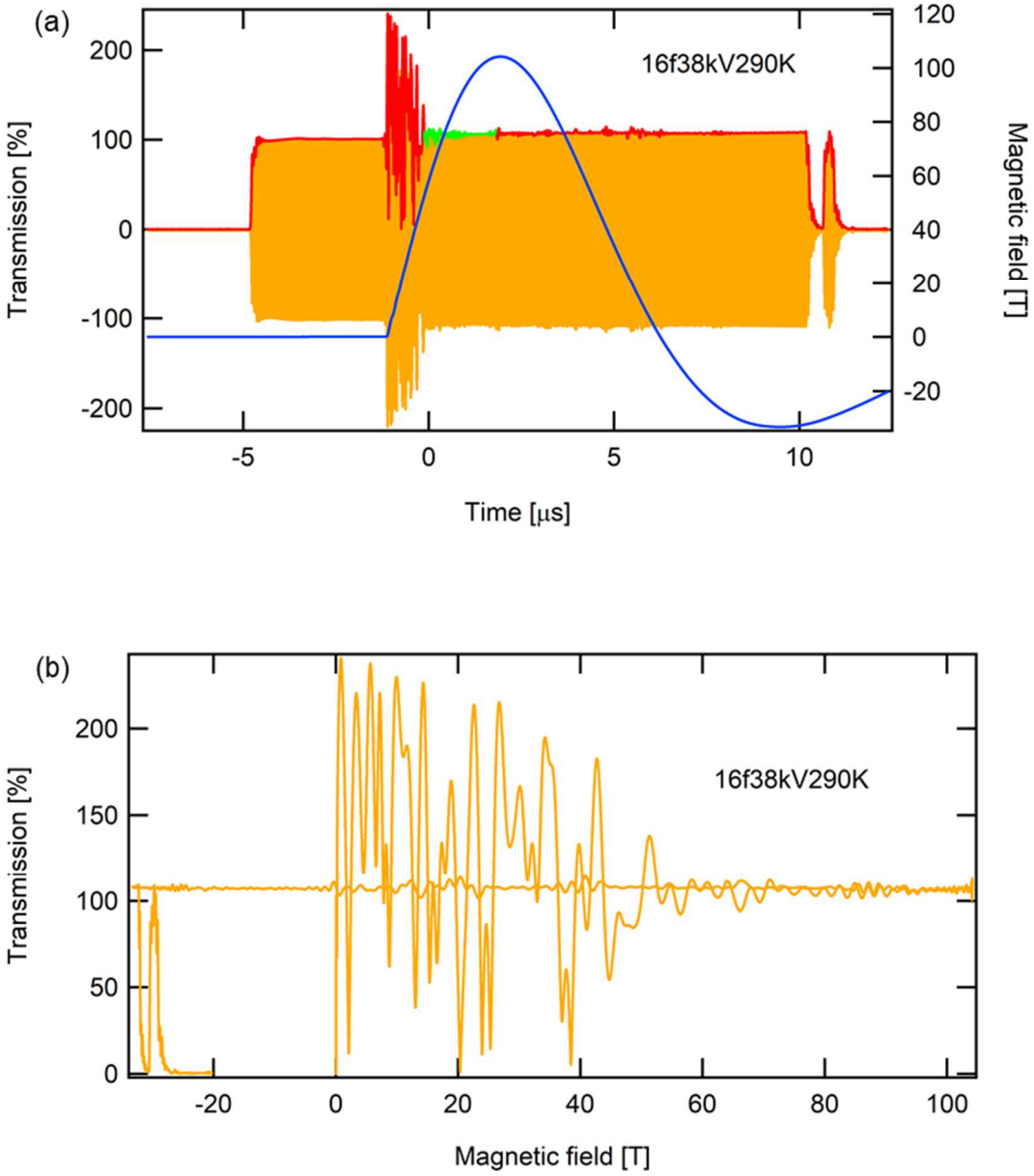


図 4.7　16 ϕ 38 kV 290 K の測定結果

(a)磁場中の透過率波形，(b)透過率磁場依存性

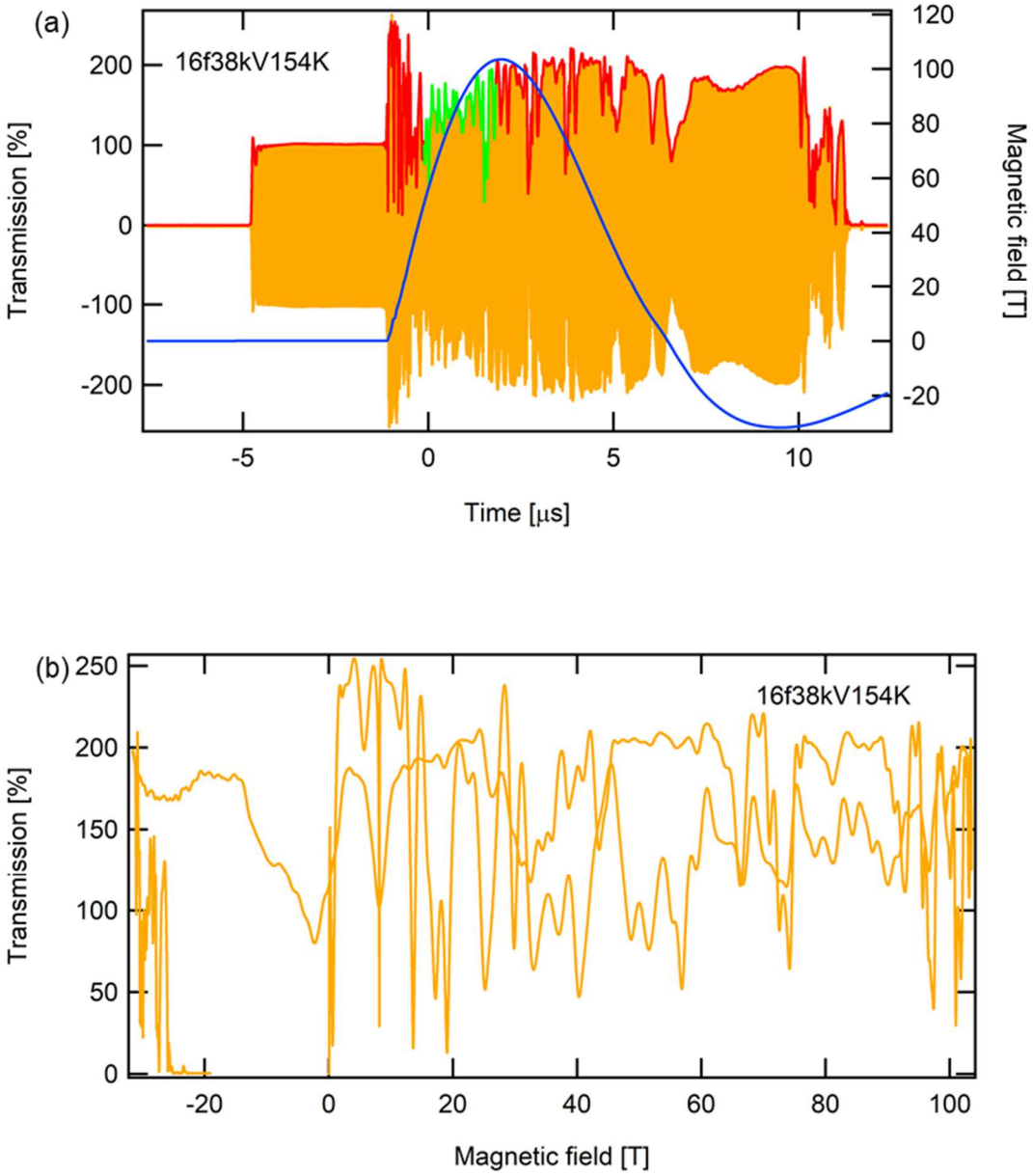


図 4.8　16 φ 38 kV 154 K の測定結果

(a)磁場中の透過率波形，(b)透過率磁場依存性

測定に際して，磁場と透過率の同時測定に困難が生じた．そのため，以降の結果は別々に測定を行った磁場と透過率の結果を同グラフ上に重ねて示す．図 4.9 に磁場のみを測定した結果を示す．測定はコイル内径 10 ϕ，充電電圧 28，32，35，50 kV で行った．10 ϕ 50 kV の測定では，磁場が反転する直前付近の $t \sim 7$ μs で異常がみられる．そのため，磁場中透過率変化の評価は $t \sim 7$ μs までのデータのみで行う．なお、一巻きコイル法での磁場の再現性は比較的高く、透過率と磁場を別々に測ることにより生じる磁場の誤差は 2-3%程度であると考えられる。

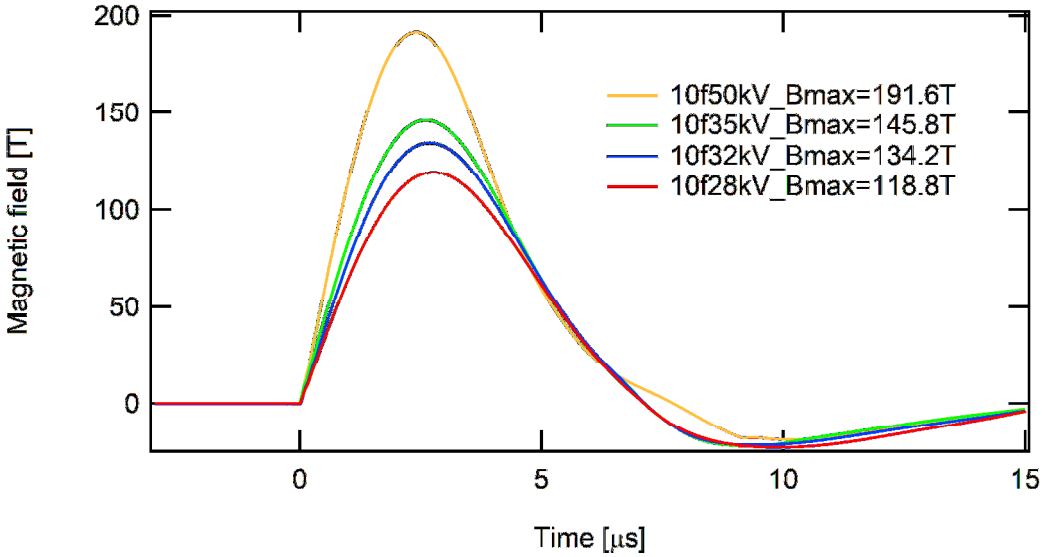


図 4.9　一巻きコイル法による磁場の時間依存性

図 4.10，図 4.11，図 4.12，図 4.13，図 4.14 にコイル内径を 10 φ，充電電圧 28 kV に固定し，温度を変えて測定した結果を示す．高周波信号の周波数は 200 MHz とした．これは，80 MHz から 200 MHz に周波数を上げることで，透過率の測定レンジを広げることが目的である．（3 章のフォートラン計算の結果を参照のこと） 以降の実験はすべて 200 MHz の高周波を用いて測定した．また，図 4.15 に 10 φ，28 kV の透過率磁場依存性の温度による比較を示す． 217 K，170 K，132 K では，緑線に示すように磁場中で透過率に乱れがみられるが, 115 K, 105 K では大きな変化はみられない．高温側でみられる変化は，磁場誘起絶縁体金属転移の傾向とは異なる．

この変化は，低温側で大きな変化がみられないことから，試料に印加された磁場による誘導電流に伴う発熱が原因であると予想される．高温側では、図 4.2 に見られる様に、転移点以下でも比較的電気抵抗率が低いためである。また，低温側では発熱による効果がないものの，磁場誘起絶縁体転移による変化もみられないため，印加磁場が不足していたと考えられる．

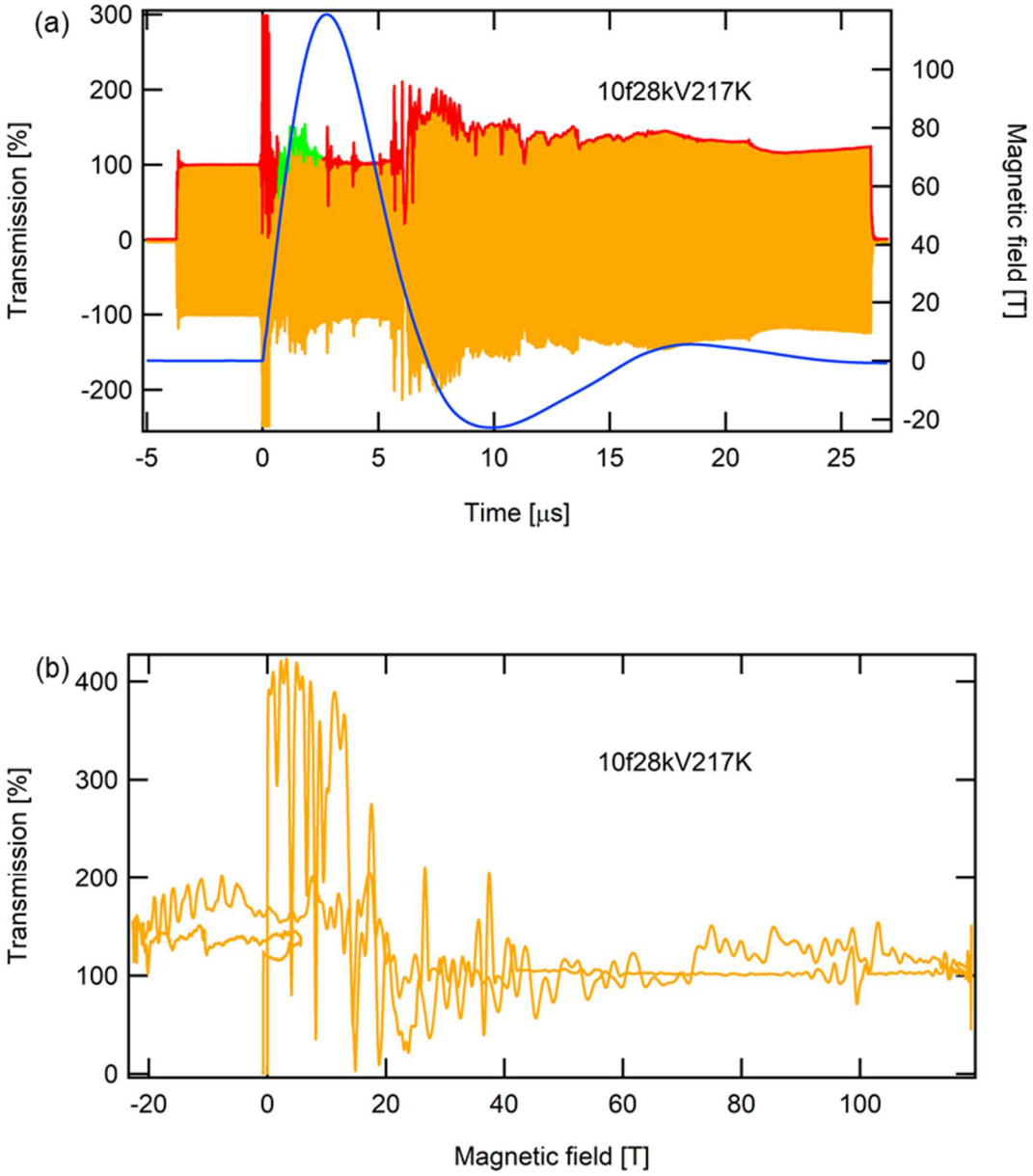


図 4.10　10 ϕ 28 kV 217 K の測定結果

(a)磁場中の透過率波形，(b)透過率磁場依存性

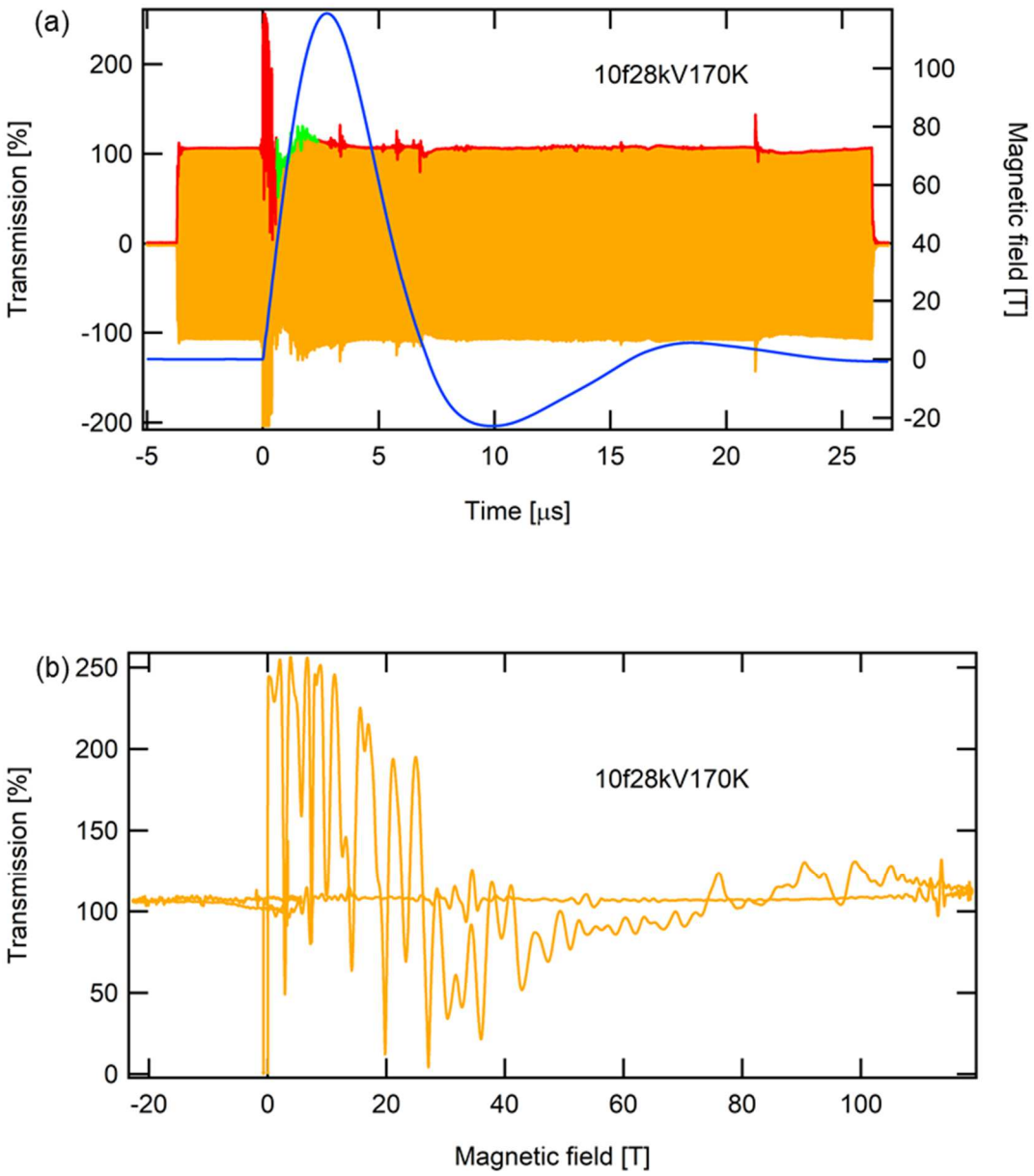


図 4.11　10 ϕ 28 kV 170 K の測定結果

(a)磁場中の透過率波形，(b)透過率磁場依存性

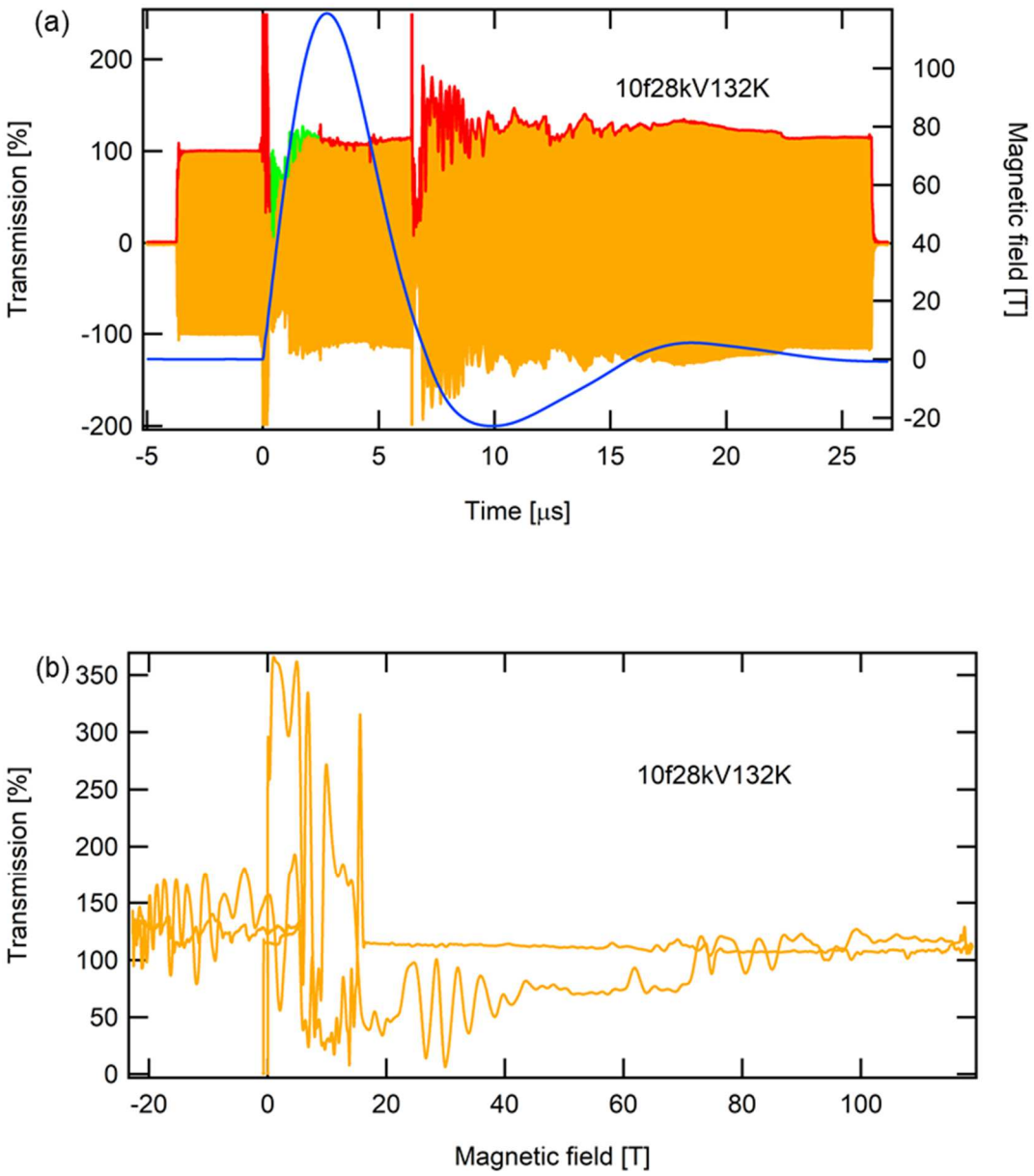


図 4.12　10 φ 28 kV 132 K の測定結果

(a)磁場中の透過率波形，(b)透過率磁場依存性

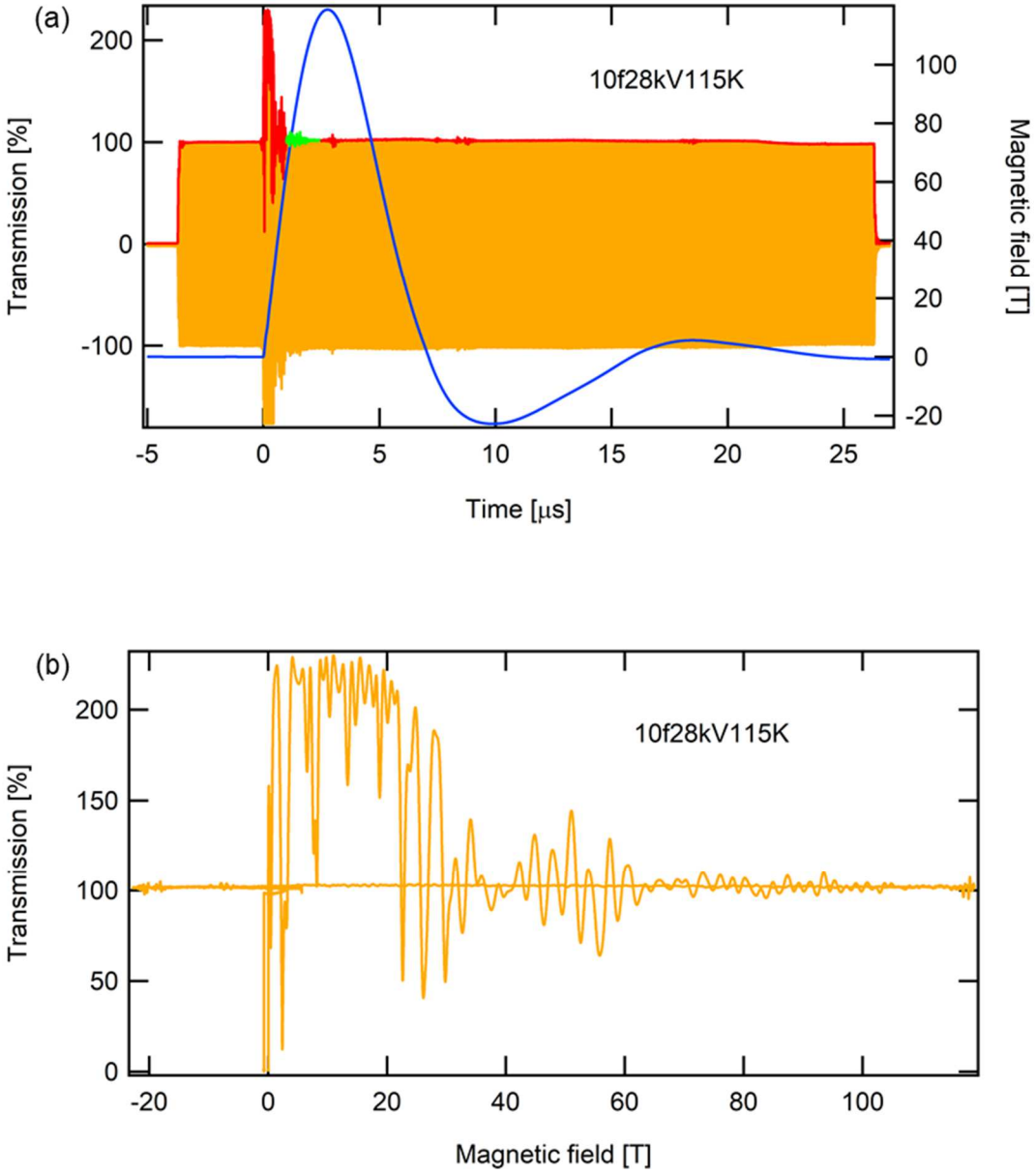


図 4.13　10 φ 28 kV 115 K の測定結果

(a)磁場中の透過率波形，(b)透過率磁場依存性

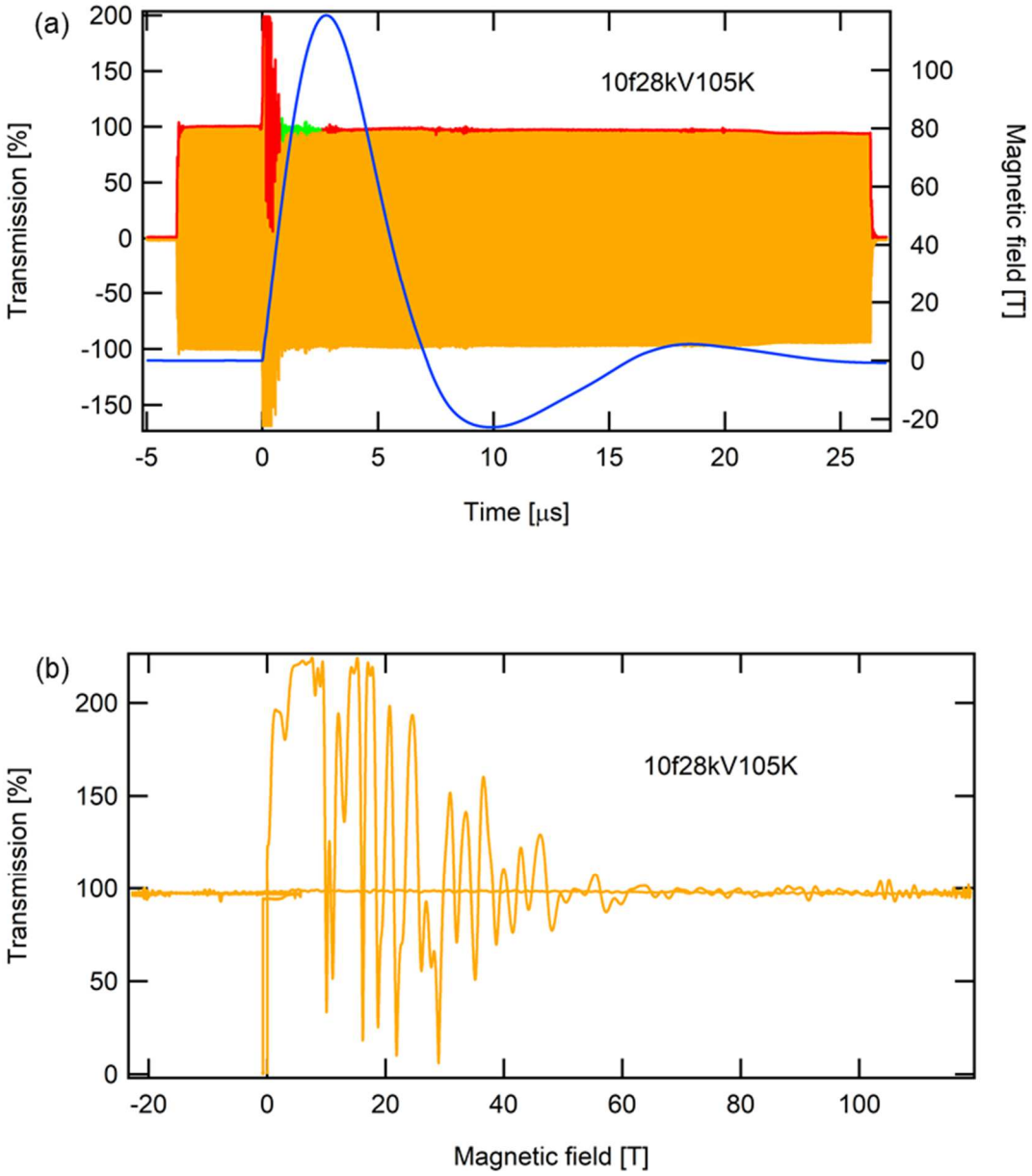


図 4.14　10 φ 28 kV 105 K の測定結果

(a)磁場中の透過率波形，(b)透過率磁場依存性

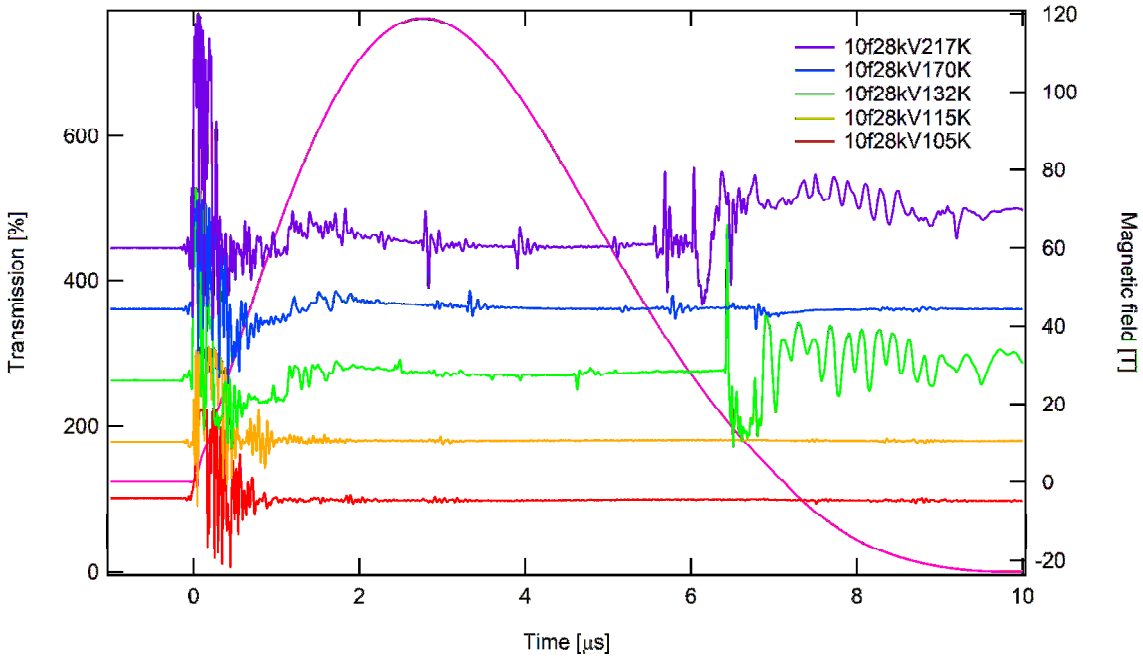


図 **4.15　10 φ 28 kV** における異なる温度での透過率の磁場応答の比較

図 4.16, 図 4.17 に 10 ϕ 28 kV の磁場において大きな透過信号の変化がなかった 115 K 以下において，最高磁場を上げて測定した結果を示す．コイル内径は変えず，充電電圧を 32 kV，35 kV に変えて測定した．どちらの結果も緑線に示すように磁場中で透過率の変化がみられ，発熱効果が影響していると考えられる．35 kV においては，図 4.17(b)の透過率磁場依存性からわかるように最高磁場付近で透過率が大きく減少しているため，磁場誘起絶縁体金属転移の可能性があるが，発熱による乱れの可能性を無視できない．図 4.18 に異なる充電電圧における透過率の比較を示す．赤線が 28 kV，橙色線が 32 kV，緑線が 35 kV の充電電圧の結果を示している．

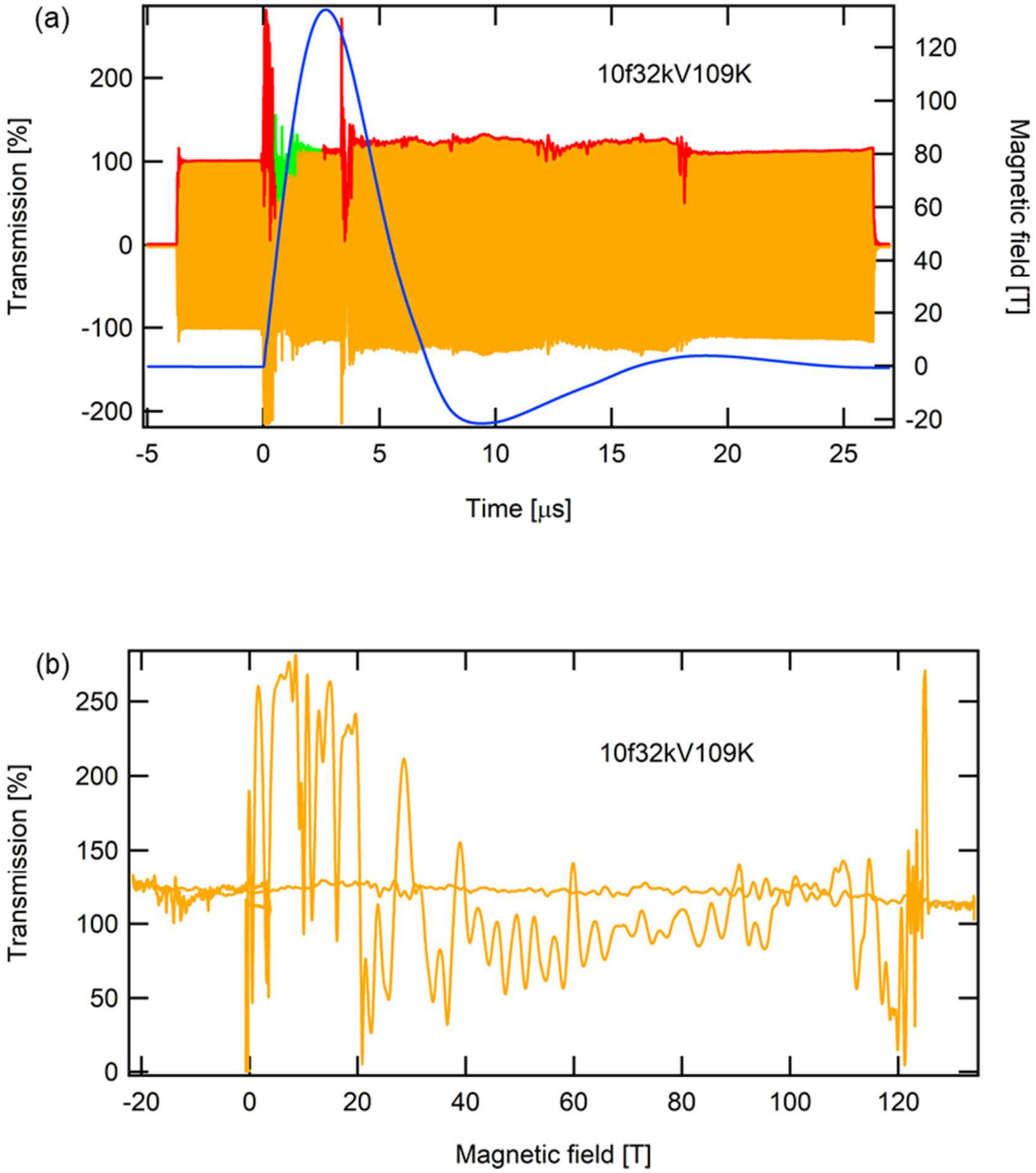


図 4.16　10 ϕ 32 kV 109 K の測定結果

(a)磁場中の透過率波形，(b)透過率磁場依存性

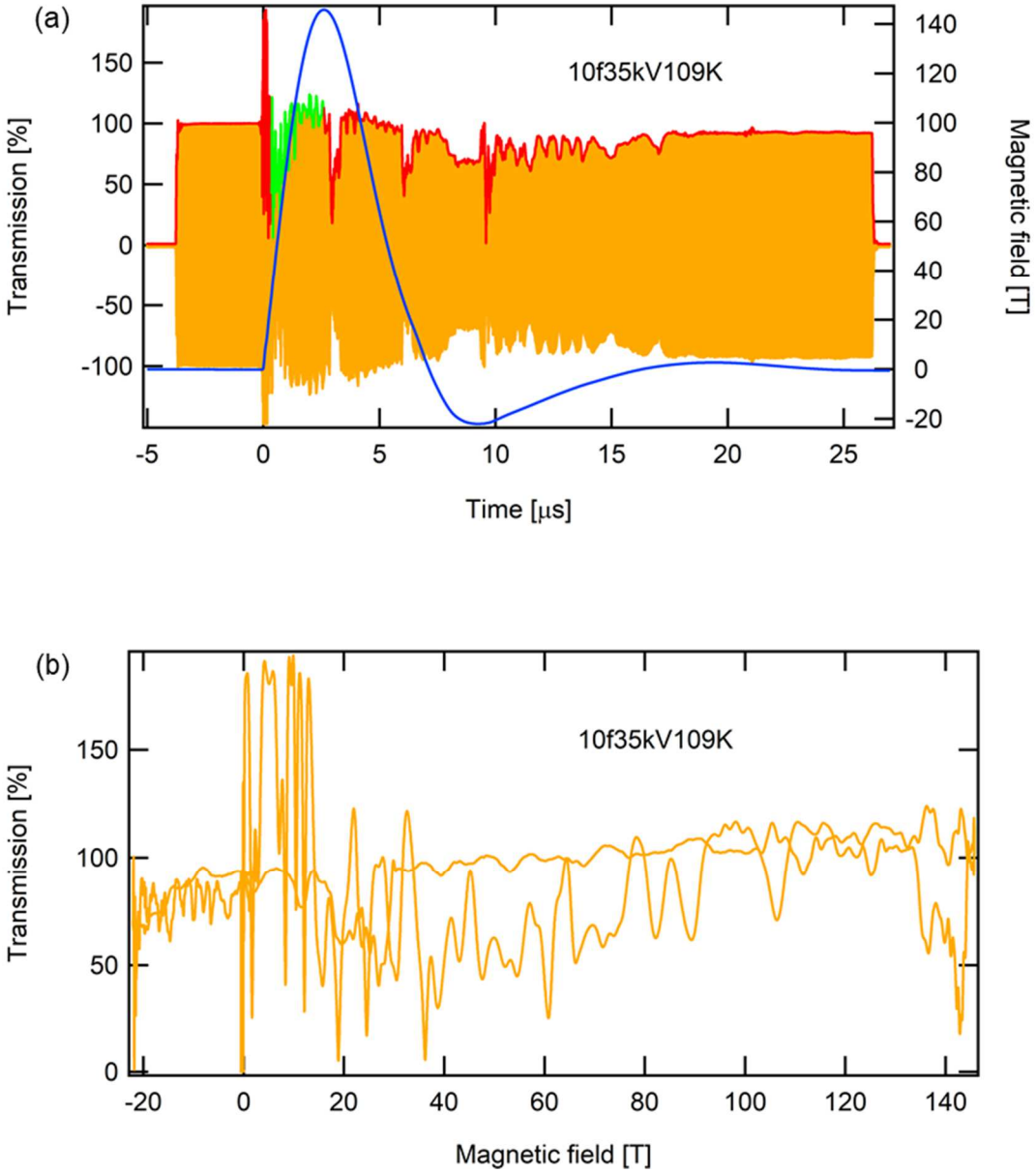


図 4.17　10 φ 35 kV 109 K の測定結果

(a)磁場中の透過率波形，(b)透過率磁場依存性

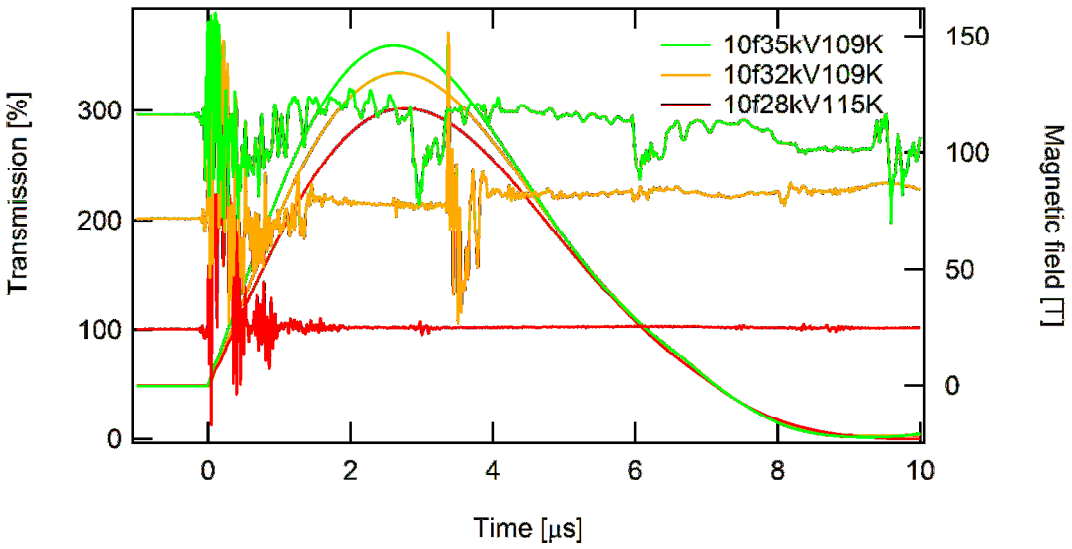


図 **4.18**　異なる充電電圧における透過率比較

図 4.19 に 10 ϕ 32 kV，図 4.20 に 10 ϕ 35 kV において 40 K 程度まで温度を下げて測定した結果を示す．また，図 4.21 に 110 K 付近で測定した結果との比較を示す．橙色線が 110 K 付近，赤線が 40 K 付近での測定結果を示している．40 K 付近での測定では，緑線に示すようにどちらも磁場中で透過率に大きな変化がみられなかった．これはジュール熱による発熱効果を抑制できたが，磁場誘起絶縁体金属転移に必要なエネルギーの不足を意味すると考えられる．

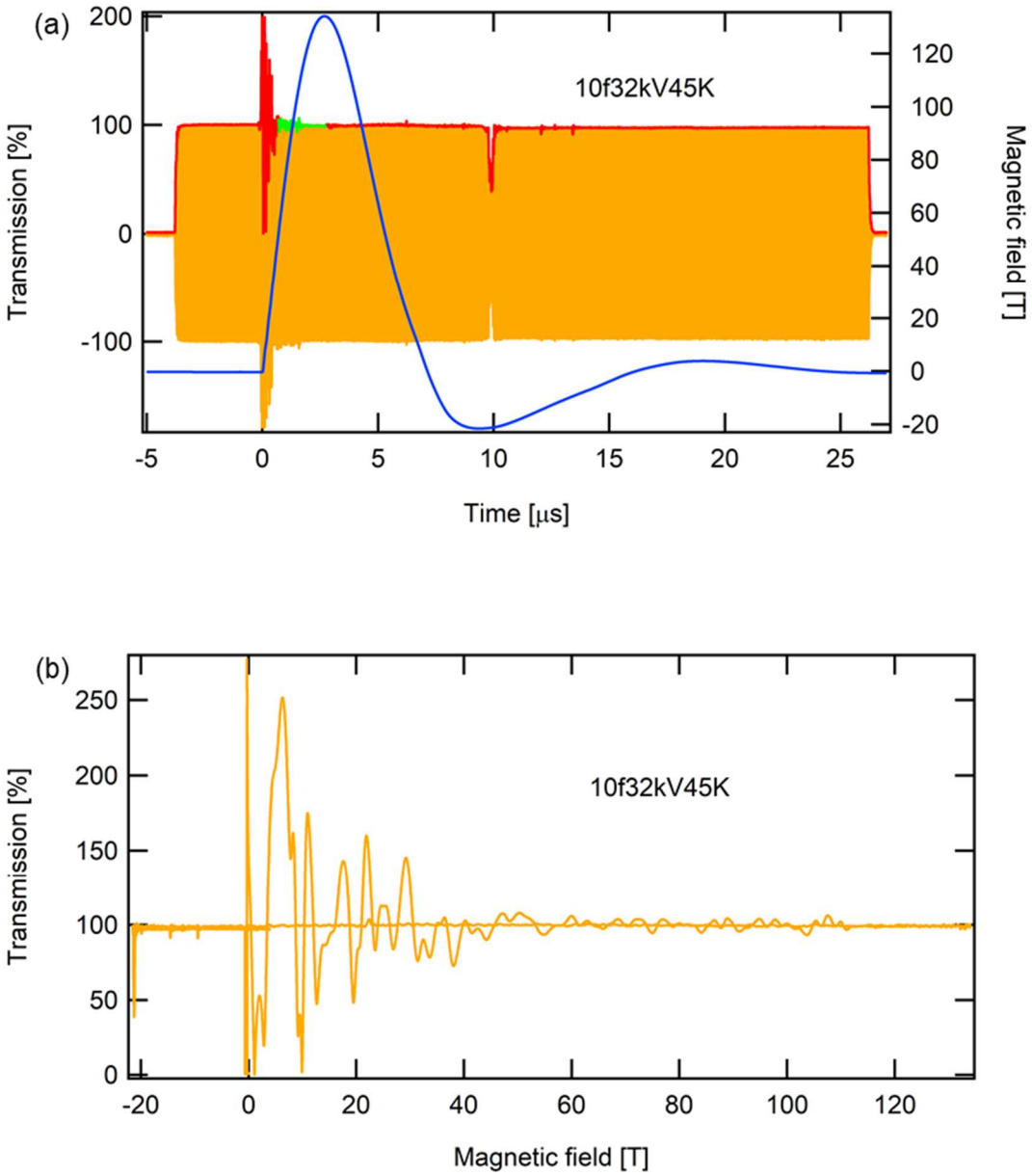


図 4.19　10 ϕ 32 kV 45 K の測定結果

(a)磁場中の透過率波形，(b)透過率磁場依存性

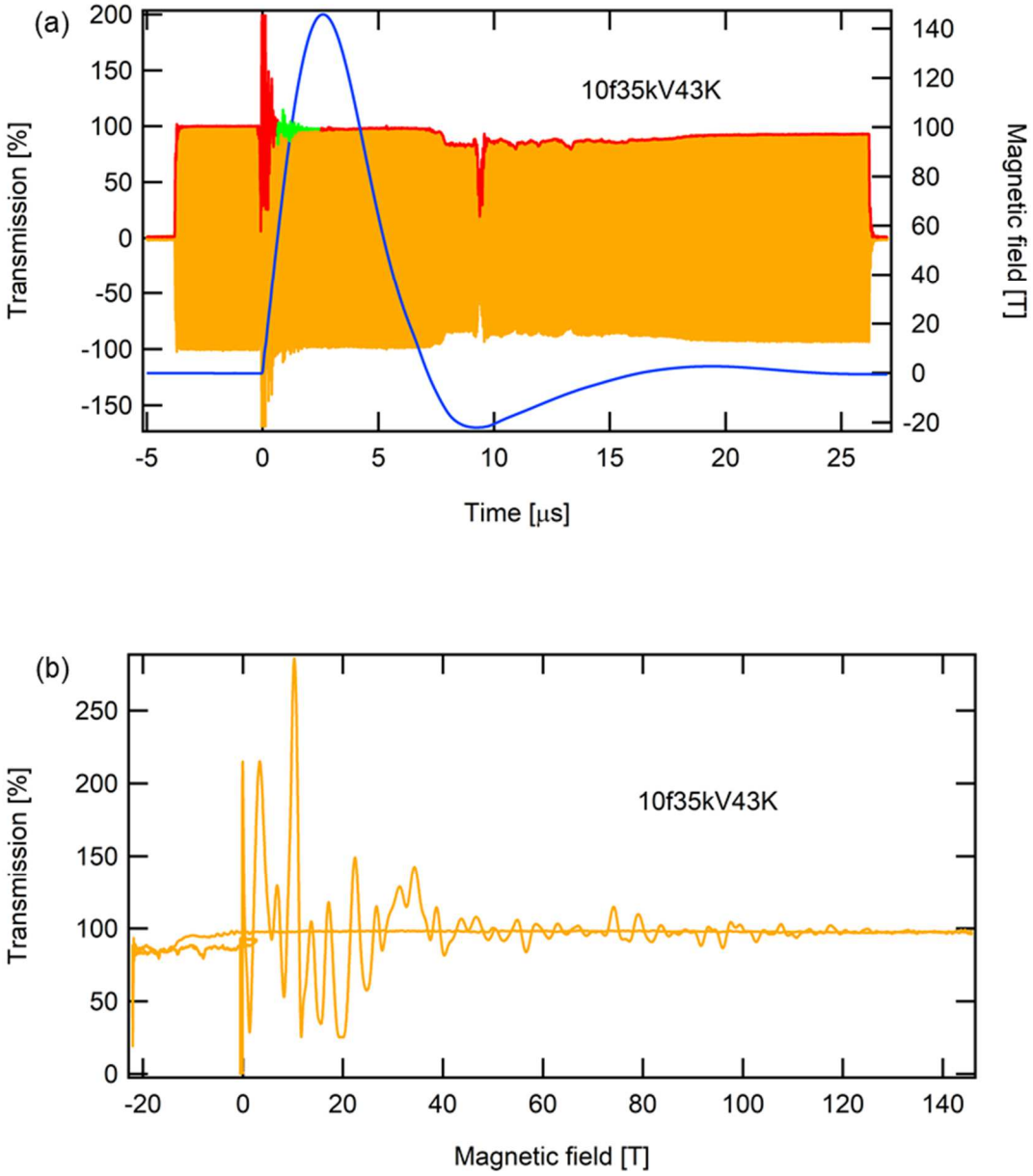


図 4.20　10 φ 35 kV 43K の測定結果

(a)磁場中の透過率波形，(b)透過率磁場依存性

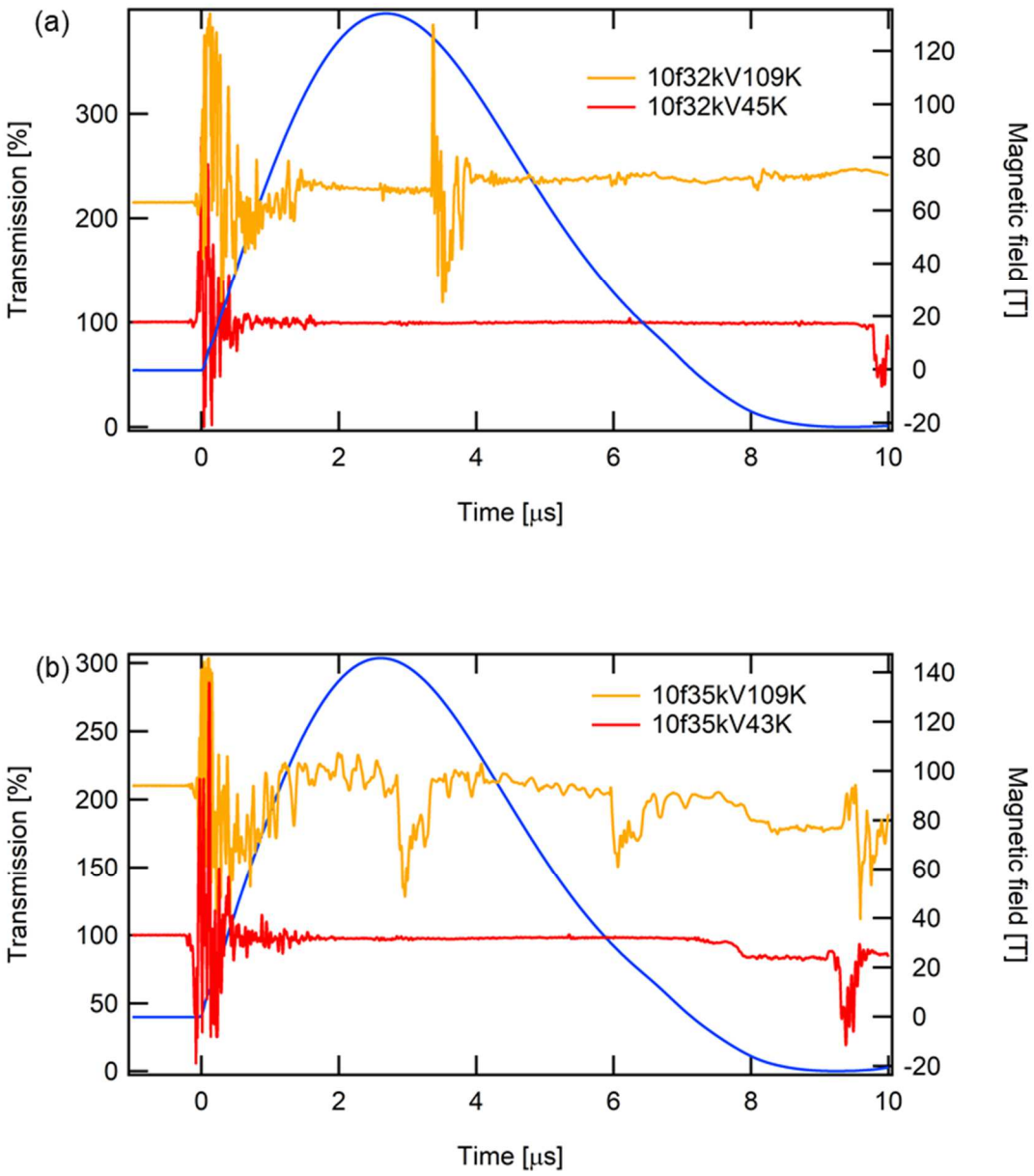
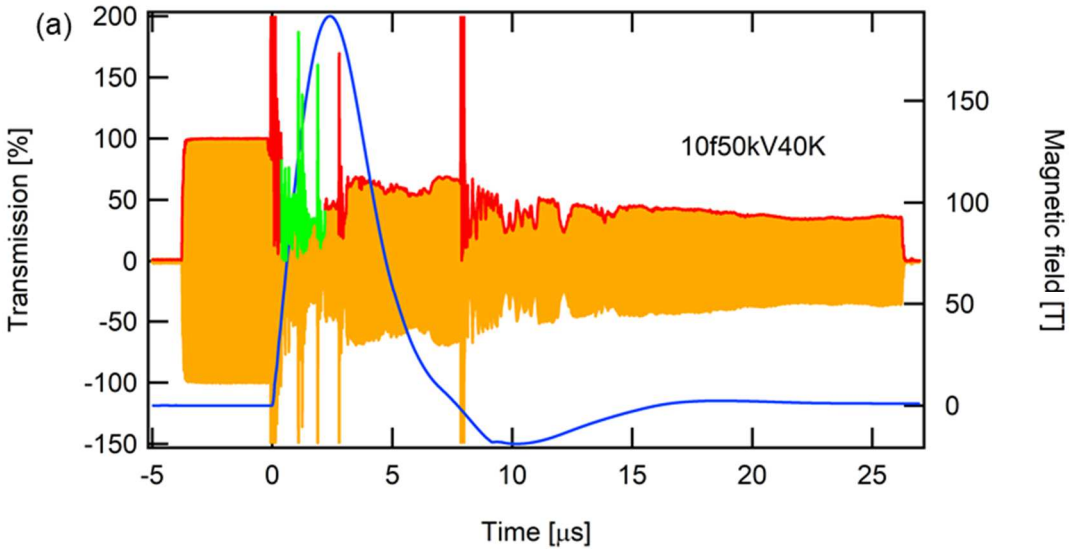


図 4.21　異なる温度での透過率の磁場応答の比較

(a) 10 φ 32 kV，(b) 10 φ 35 kV

図 4.22 に 10 φ 50 kV で測定した結果を示す．緑線に示すように磁場中で透過率の大きな乱れがみられる．これも発熱による影響であると考えられる．これは、50 kV での発生磁場が 190 T に及び、渦電流による発熱効果が、40 K の低温下でも顕著になったことを示していると考えられる。



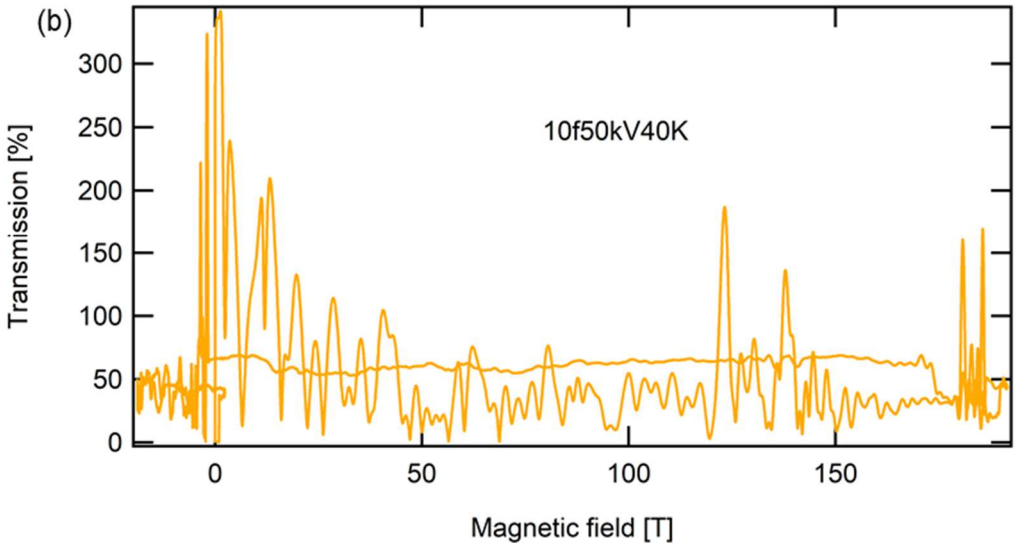


図 4.22　10 φ 50 kV 40K の測定結果

(a)磁場中の透過率波形，(b)透過率磁場依存性

これまでは発熱の影響を抑えるために測定温度を下げるという手法を取ったが，これ以下の低温測定は技術的に困難であったため，他の手法を用いた．3.2.1 に示したように，発熱による温度上昇は磁場が貫く試料の面積に比例する．そのため発熱を抑えるには，試料の厚みを薄くすることが有効である．しかしながら，試料を薄くすると高周波信号の遮蔽率が下がり，透過率測定のレンジが狭くなるという問題点がある．そのため，薄い試料２枚の間にカプトンテープは挟んで重ねた試料を用意した．これにより，それぞれを電気的に分離し発熱効果を軽減した上で厚みを稼ぐことができる．

図 4.23 にこの試料の概略を示す．また，図 4.24 にこの試料を用いて，10 φ 50 kV で測定した結果を，図 4.25 に通常試料での測定結果との比較を示す図 4.25 は，橙色線が通常試料，赤線が発熱対策を施した試料の結果を示している．

この結果から，発熱による効果は抑制できたことがわかる．しかしながら，横型一巻きコイルシステムによる電気抵抗率測定の最高磁場である 10 φ 50 kV の充放電でも磁場誘起絶縁体転移はみられなかったことから、絶縁体金属転移を誘起するには 190 T を大きく超える磁場が必要であると予想される。

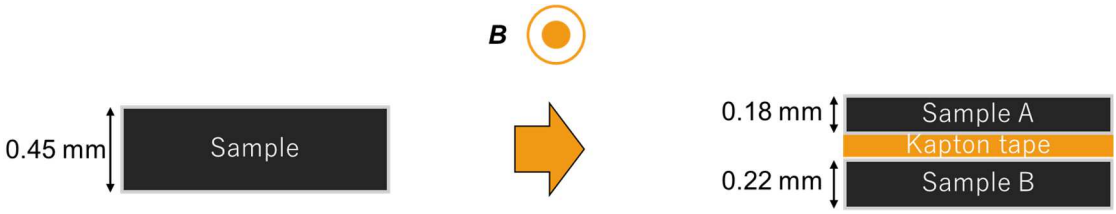


図 4.23　発熱対策の試料概略

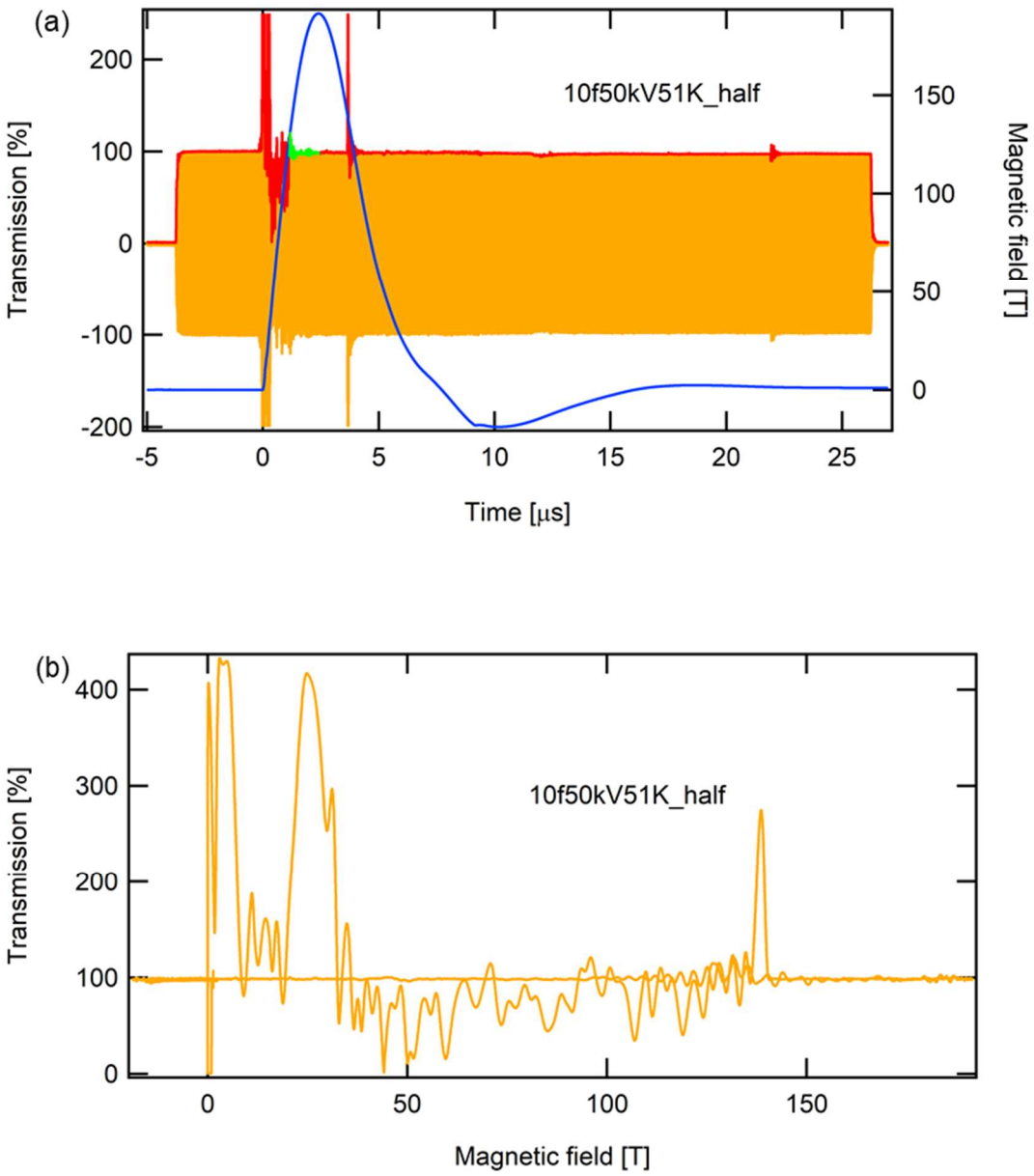


図 4.24　10 φ 50 kV 51K 薄い試料２枚を用いた測定結果

(a)磁場中の透過率波形，(b)透過率磁場依存性

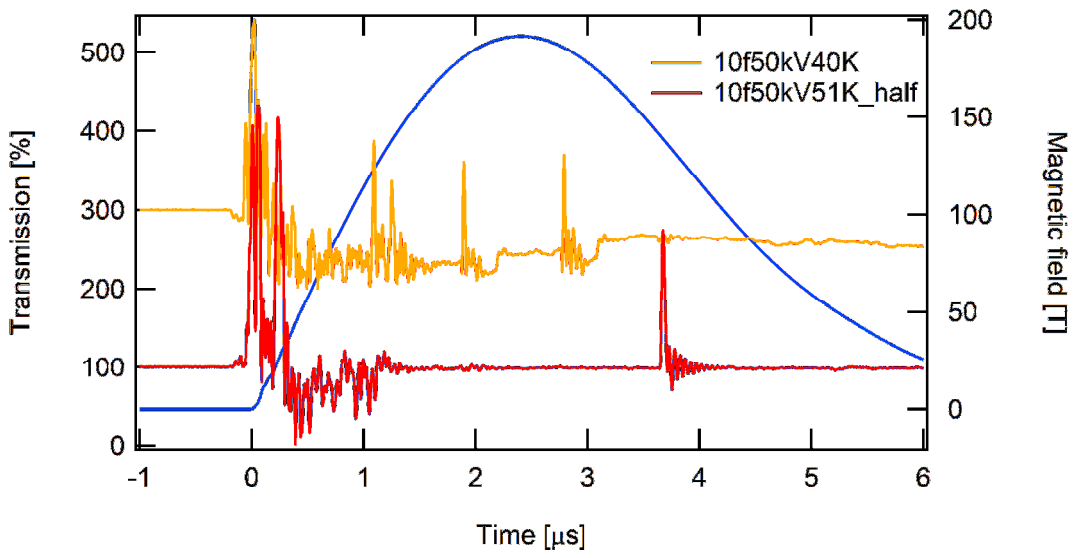


図 **4.25**　**10 φ 50 kV** における異なる試料での透過率比較

4.2 考察

4.2.1 発熱による試料温度変化の妥当性

高周波透過法によって得られた透過信号の波形に，磁場誘起絶縁体金属転移とは異なる要因による変化がみられた．これは，同じ磁場発生条件で温度を下げるまたは，試料の厚みを薄くすることで軽減されたことから，磁場によって誘起された渦電流にともなう発熱効果が原因であると考えられる．ここで，磁場による試料温度の上昇の見積もりを行った結果を示す．３章で示したように，渦電流による温度上昇は，

$$\begin{aligned}\Delta T &= \frac{1}{C\big(T(t')\big)V}\int_{t'}^{t'+\delta t} W(B,t)dt \\ &= \frac{R^2}{8}\frac{1}{C\big(T(t')\big)\rho(B)}\int\left(\frac{dB}{dt}\right)^2 dt\end{aligned}$$

に従う．ここで，Rは円柱試料の半径，$C(T)V$は熱容量，$C(T)$は比熱，$\rho(B)$は電気抵抗率である．$\int\left(\frac{dB}{dt}\right)^2 dt$は，測定した磁場による誘導起電力から求められる値である．図 4.26 に 10 ϕ，28 kV，220 K，図 4.27 に 10，32 kV，100 K，図 4.28 に 10 ϕ，35 kV，100 K，図 4.29 に 10 ϕ，50 kV，40 K における，試料の比熱 [8]と電気抵抗率 [10]から求めた，渦電流による温度上昇を示す．比熱を mol あたりから m^3 あたりに換算する際に，$Cd_2Os_2O_7$ の単位格子定数 $a = 1050.67$ Å [27]，パイロクロア格子内の分子数 Z = 8 [5]を用いた．図の橙線は透過信号の振幅，青線は温度上昇ΔT，赤線は磁場発生に伴う透過信号の振幅の変化が顕著な部分を示している．図 4.26 から 10^2 オーダーの温度上昇がみられる． 図 4.27，図 4.28，図 4.29 からは，温度上昇は 1 桁程度であることがわかる．

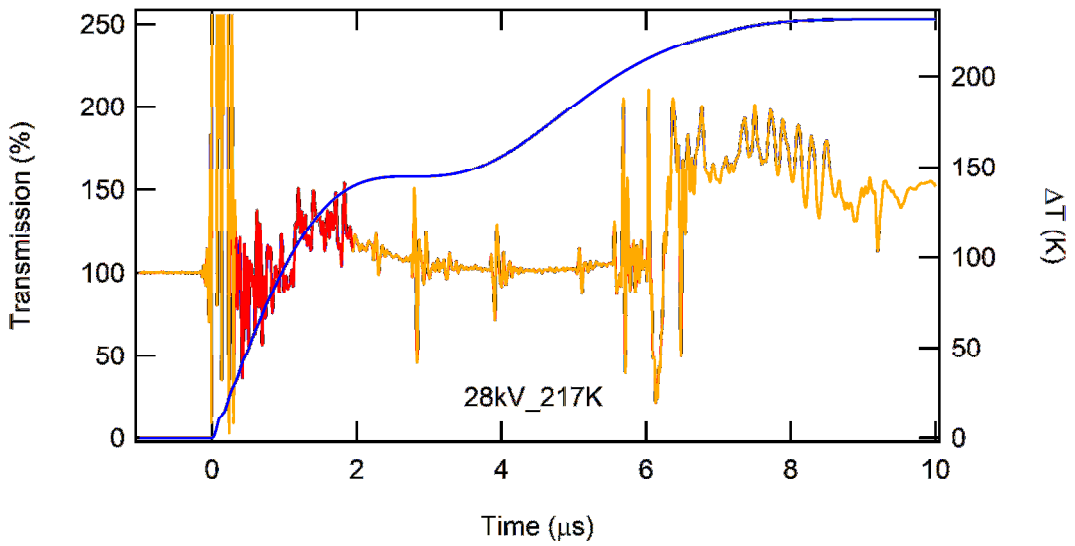


図 **4.26**　**10 φ 28 kV 220 K** における渦電流による温度上昇の見積もり

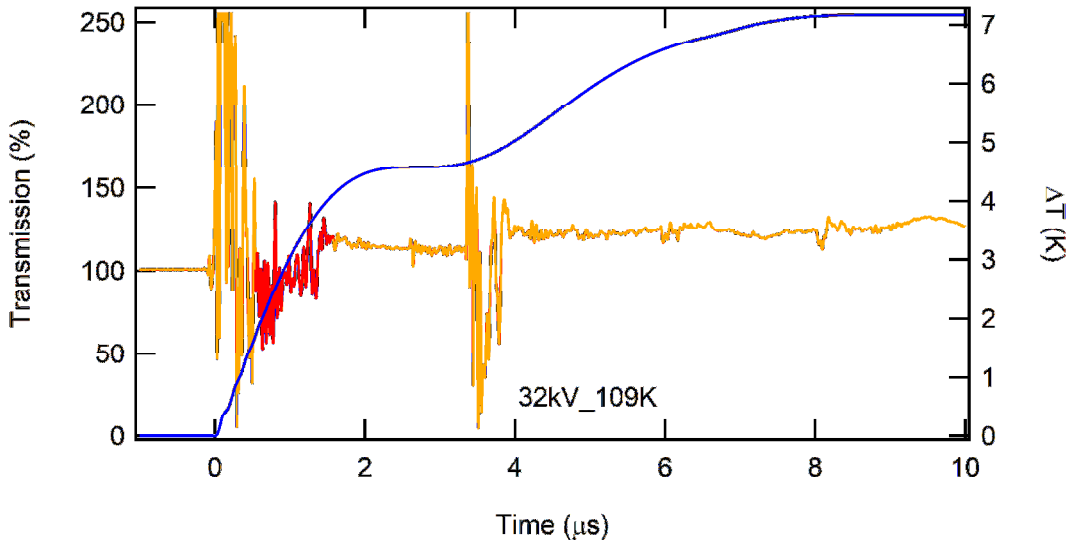


図 **4.27**　**10 φ 32 kV 100 K** における渦電流による温度上昇の見積もり

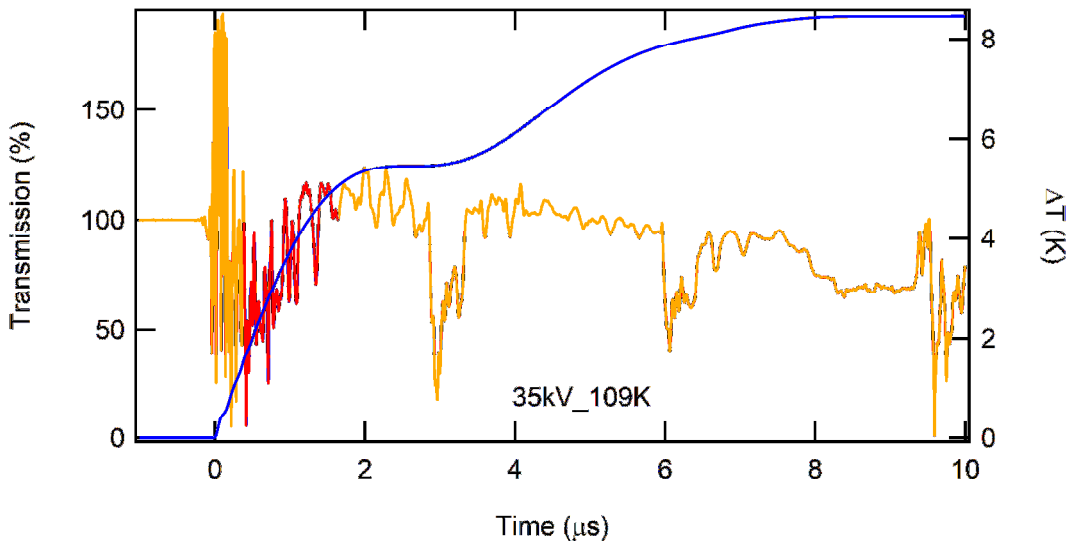


図 **4.28**　**10 φ 35 kV 100 K** における渦電流による温度上昇の見積もり

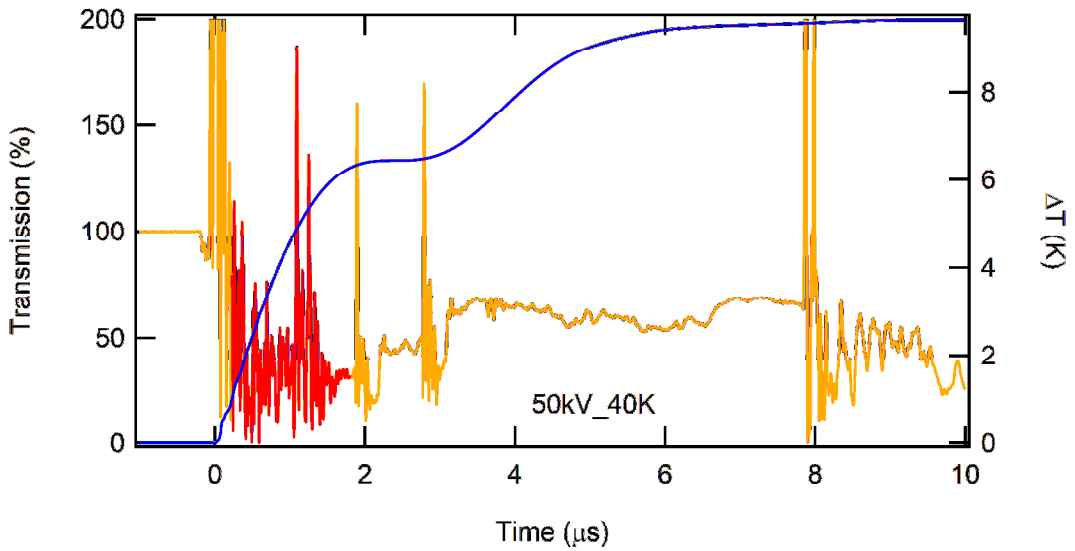


図 **4.29**　**10 φ 50 kV 40 K** における渦電流による温度上昇の見積もり

この結果を踏まえて，発熱の妥当性を評価する．赤線で示す部分の透過信号の変化率から試算される温度上昇は，おおよそ 100 K 程度である．このことから，図 4.26 の結果は妥当であるといえるが，図 4.27，図 4.28，図 4.29 の結果は，見積もりと大きく異なる値となっている．この原因について，

① 回路のマッチングが悪く，変化による信号が反射してしまった．
② $Cd_2Os_2O_7$ の温度上昇に寄与する熱容量が非常に小さい可能性．

の２つが考えられる．以下でそれぞれについての検討を行う．

① 回路のマッチングが悪く，変化による信号が反射した可能性について

高周波信号は波長が短いため，回路内で反射してしまう可能性がある．同軸ケーブルやフィルタなどは特性インピーダンス 50Ω のものを用いておりインピーダンス整合が取れているが、コイルを同軸ケーブルにはんだ付けした部分などはインピーダンス整合がとれておらず、反射する可能性が高くなる．発熱によって変化した信号の反射が起こった場合，検出される信号は，透過信号と反射信号の重ね合わせとなり，実際の透過信号の変化とは異なる信号となってしまう. また, 図 4.26, 図 4.27, 図 4.28, 図 4.29 の結果における橙線で示す透過信号に，一部周期的な応答（等間隔に現れるノイズのような信号）がみられることも，反射による影響の可能性を支持している．この反射の影響を抑制するためには，測定系のマッチングをよくする必要がある．特に前述したはんだ付け部分は重要であると考えられる．

② $Cd_2Os_2O_7$ の温度上昇に寄与する熱容量が非常に小さい可能性について

2 章で示したように，近年 $Cd_2Os_2O_7$ は磁壁に伝導性をもつことが明らかとなった [9]． このことから，磁場によって生じた渦電流が流れる経路は磁壁に起因した部分がおおきな寄与を与えている可能性が考えられる．そのとき熱容量は，試料全体ではなく磁壁及びその周辺の体積から求める必要があると考えられ，有効体積は非常に小さな値となることが予想できる．その結果，見積もりの値よりも温度上昇が 10 倍以上となり、実際の透過信号が大きく変化していたという可能性が考えられる．

4.2.2　磁気秩序抑制の可否

一巻きコイル法による最大 191 T の破壊型パルス強磁場中で，高周波の透過率減少がみられず，磁場誘起絶縁体金属転移は観測できなかった．この原因について，

① 高周波プローブの測定範囲外での変化であった．

② 磁場のエネルギーが反強磁性秩序を抑制するのに不十分であった．

の２つの理由が考えられる．そのため，以下でそれぞれについての検討を行う．

① 高周波プローブ測定範囲外での変化であった可能性について

高周波透過法による電気抵抗率測定には，測定範囲の制限が存在する．透過率は，試料が高周波をどれだけ遮蔽できるかによって決まる．高周波の周波数を固定したとき，試料の電気抵抗率の上昇に対して透過率も上昇する．そのため，転移温度以下の絶縁体状態の $Cd_2Os_2O_7$ の冷却によって電気抵抗率が上昇すると，ある電気抵抗率で透過率が 100 %となりそれ以上の電気抵抗率の測定ができなくなる．本研究で用いたプローブで 200 MHz の高周波での測定可能範囲は，フォートラン計算から 195 K までの範囲であることがわかる．実験は 51 K での測定であったため，測定可能範囲からは大きく外れている．そのため，もし 191 T の磁場によって 51 K から 195 K までの間での，わずかな磁場誘起の電気抵抗率変化が起こっていたとしても観測されないことになる．この問題の解決策としては，①高周波の周波数を大きくする，②測定温度をプローブの測定範囲内に設定する，が考えられる．①の高周波数の使用は，測定の困難さゆえに現実的でない．高周波の波長は，$\lambda = c/f$ で表される．高周波数を用いると波長が短くなるため測定系中での反射が起こりやすくなってしまう．$f = 200$ MHz では $\lambda = 1.5$ m となり，破壊型パルス磁場での測定環境を考慮すると，これ以上短い系での測定は困難といえる．フォートラン計算によって，1 GHz の高周波信号を用いたとしても，150 K 付近で透過率が 100 %となることもわかり，やはりさらなる高周波の使用は現実的ではないといえる．②の測定温度については，195 K 以上の温度で発熱効果を抑えることができれば有効である．今回，試料を２つに分ける発熱対策を行ったのは，10 ϕ，50 kV，51 K での実験１回のみである．そのため，この試料を用いた高温側での測定は取り組むべき課題であるといえる．また，さらに試料を薄くし３，４枚重ねることで，より発熱効果を軽減することも望める．

② 磁場のエネルギーが反強磁性秩序を抑制するのに不十分であった可能性について

$Cd_2Os_2O_7$ の反強磁性秩序を抑制するのに必要なエネルギーを見積もる．ゼーマンエネルギーは，$E = g\,\mu_B\,\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{B}$ で表される．ここで，g は g 因子，μ_B はボーア磁子である．ネール温度 $T_N = 227$ K，$S = 3/2$，$g = 2$ とすると，磁場は $B = 112$ T と見積もられる．最高磁場 191 T であればこの値を超えているため，磁場誘起絶縁体転移は起こりうると考えられる．しかし，Os^{5+} が $5d^3$ であることからスピンを $S = 3/2$ としたが，有効磁気モーメントは $\mu_{eff} \sim 0.8 - 1.1\,\mu_B$ であるという報告がされている [28]．その場合，S は実効的に 0.83 程度に相当し，必要な磁場は 202 T となる．この見積もりが正しいとすれば，191 T の磁場からさらに 10 T 以上大きな磁場が必要であったと考えられる．一巻きコイル法では，コイルの内径を 8 ϕ，充電電圧を 50 kV とすれば 220 T 程度までの磁場発生が可能であるが，コイル内径の縮小に合わせて高周波プローブおよびクライオスタットの小型化が求められる．また，一巻きコイル法と同様の破壊型パルス磁場発生手法である電磁濃縮法 [29]であれば，300 T 以上(最大 1200 T)の磁場発生が可能である．この見積の g 因子の値が予想の範疇をでない値であることから，実際に磁気秩序を抑制するのに必要なエネルギーは大きい可能性もある．そのため，一巻きコイル法よりも電磁濃縮法を用いた測定が好ましく思える．

第5章　結論

本研究では，オスミウム酸化物 $Cd_2Os_2O_7$ の金属絶縁体転移とスピンの関係性を明らかにすることを目的とした実験を行った．

$Cd_2Os_2O_7$ は金属絶縁体転移と反強磁性秩序を同時に起こすが，その機構が明らかとなっていない物質である．このことから，金属絶縁体転移とスピンには密接な関係性があると予想される．そこで実験には，転移温度以下の絶縁体 $Cd_2Os_2O_7$ に超強磁場を印加した際の電気抵抗率を測定するという手法をとった．この超強磁場によって磁気秩序が抑制された状態のとき，電気抵抗率のふるまいが金属的となれば，スピンが金属絶縁体転移を誘起する本質的な因子であると結論できる．そのため，磁場誘起絶縁体金属転移の観測を目標として研究を行った．

磁気秩序の抑制に必要な磁場は，112 T 程度であると見積もられた．そこで磁場の発生には，破壊型パルス磁場発生手法である，一巻きコイル法を用いた．100 T 以上の磁場発生にはマグネットの破壊を伴う破壊型の手法をとる必要があるためである．また，電気抵抗率測定には，破壊型パルスマグネットで測定実績のある高周波透過法を用いた．

超強磁場中高周波透過法による電気抵抗率測定は，温度および発生させる磁場の大きさを変えて複数回行った．

その結果，試料温度 51 K，最高磁場 191 T において，磁場誘起絶縁体金属転移は観測されなかった．この結果から，　最高磁場 191 T では少なくとも完全な金属化は起こっていないといえる．これは高周波透過法の測定レンジが周波数に依存し，高電気抵抗率つまり低温に対しての感度が悪いことに起因している．本研究で用いた自作高周波プローブでは，f = 200 MHz の高周波信号において，$Cd_2Os_2O_7$ の 195 K 以上の温度に測定レンジをもつ．したがって，51 K の試料が 190 K 相当の電気抵抗率に転移していたとしても，その変化は観測できないことになる．そのため，測定レンジ内での実験が求められるが，その場合磁場誘起の渦電流による試料の温度上昇が問題となる．この温度上昇は試料の断面積に比例するため，薄い試料を，絶縁シートを挟んで複数枚重ねた試料を用いた実験が有効であると考えられる．これは，本研究の充電電圧 50 kV における磁場中における測定においてその有効性を示した．

今後の課題として，この比較的高温での測定，さらなる強磁場印加での磁場誘起絶縁体金属転移観測が残された．さらなる強磁場については，一巻きコイル法では限界があるため，300 T 以上の磁場発生が可能である電磁濃縮法を用いる必要がある．

参照文献

[1] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. 70, 1039 (1998).

[2] N. F. Mott, Metal-Insulator Transitions (Taylor and Francis, London/Philadelphia, 1990).

[3] J. C. Slater, Phys. Rev. 82, 538 (1951).

[4] A. W. Sleight, J. L. Gilson, J. F. Weiher, and W. Bindloss, Solid State Commun. 14, 357 (1974).

[5] M. A. Subramanian, G. Aravamudan, and G. V. S. Rao, Prog. Solid State Chem. 15, 55 (1983).

[6] 永島裕樹，修士論文 (2009).

[7] J. Yamaura, K. Ohgushi, H. Ohsumi, T. Hasegawa, I. Yamauchi, K. Sugimoto, S. Takeshita, A. Tokuda, M. Takata, M. Udagawa, M. Takigawa, H. Harima, T. Arima, and Z. Hiroi, Phys. Rev. Lett. 108, 247205 (2012).

[8] D. Mandrus, J. R. Thompson, R. Gaal, L. Forro, J. C. Bryan, B. C. Chakoumakos, L. M.Woods, B. C. Sales, R. S. Fishman and V. Keppens, Phys. Rev. B 63, 195104 (2001).

[9] H. T. Hirose, J. Yamaura & Z. Hiroi, Sci. Rep. 7, 42440 (2017).

[10] Z. Hiroi, J. Yamaura, T. Hirose, I. Nagashima, and Y. Okamotol, APL Materials 3, 041501 (2015).

[11] G.-W. Chern and C. Batista, Phys. Rev. Lett. 107, 186403 (2011).

[12] W. Padilla, D. Mandrus, and D. Basov, Phys. Rev. B 66, 035120 (2002).

[13] D. J. Singh, P. Blanha, K. Schwarz and J. O. Sofo, phys. Rev. B, 65, 155109 (2002).

[14] H. Harima, private communication.

[15] 三浦登、「強磁場の発生と応用」、共立出版、(2008).

[16] 三浦登，毛利信男，重川秀実，『朝倉物性物理シリーズ 4 極限実験技術 a』，朝倉書店 (2003).

[17] [H. -J. Schneider-Muntau, B. L. Brandt, L. C. Brunel, T. A. Cross, A. S. Edison, A. G. Marshall and A. P. Reyes : 巻末文献[RH.7]p.643].

[18] K. Kindo and Y. Sakai; 昭和電線レビュー 59, 7 (2012).

[19] S. Takeyama, M. Kobayashi, A. Matsui, K. Mizuno, and N. Miura; High Magnetic Fields in Semiconductor Physics, pp. 555-556 (1987).

[20] S. Lee, 博士論文 (2015).

[21] T. Sekitani, Y. H. Matsuda, S. Ikeda, K. Uchida, F. Herlach, N. Miura, K. Nakao, T. Izumi, S. Tajima, M. Murakami, S. Hoshi, T. Koyama, and Y. Shiohara; Physica C 392-396, 116 (2003).

[22] T. Sekitani, N. Miura, S. Ikeda, Y. H. Matsuda, and Y. Shiohara; Physica B 346-347, 319 (2004).

[23] T. Sekitani, Y. H. Matsuda and N. Miura, New J. Phys. 9, 47 (2007).

[24] R. J. Rajotte; Rev. Sci. Instrum. 46, 743 (1975).

[25] T. Sakakibara, T. Goto, and N. Miura, Rev. Sci. Instrum. 60, 444 (1989).

[26] S. Lee, Y. H. Matsuda, T. Naito, D. Nakamura and S. Takeyama, J. Phys. Soc. Jpn. 84, 044703 (2015).

[27] J. Reading and M. T. Weller, J. Mater. Chem., 11, 2373 (2001).

[28] H. Shinaoka, T. Miyake and S. Ishibasi, Phys. Rev. Lett. 108, 247204 (2012).

[29] D. Nakamura, A. Ikeda, H. Sawabe, Y. H. Matsuda, and S. Takeyama, Rev. Sci. Inst. 89, 095106 (2018).

[30] 三浦登、「強磁場の発生と応用」、共立出版、(1998)..

[31] 三浦登; 実験物理科学シリーズ 5, 強磁場の発生と応用, 共立出版株式会社.

[32] J. Yamaura, K. Ohgushi, H. Ohsumi, T. Hasegawa, I. Yamauchi, K. Sugimoto, S. Takeshita, A. Tokuda, M. Takata, M. Udagawa, M. Takigawa, H. Harima, T. Arima, and Z. Hiroi, Phys. Rev. Lett. 108, 247205 (2012).

[33] T. Sekitani, Y. H. Matsuda and N. Miura, New J. Phys. 9, 47 (2007).

[34] S. Calder, J.G. Vale, N.A. Bogdanov, X. Liu, C. Donnerer, M.H. Upton, D. Casa, A.H. Said, M.D. Lumsden, Z. Zhao, J.-Q. Yan, D. Mandrus, S. Nishimoto, J. van den Brink, J.P. Hill, D.F. McMorrow & A.D. Christianson, Nat. Commun. 7, 11651 (2016).