

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

2019 年度

修士論文

ファイバーブラッググレーティングを用いた
固体酸素の超強磁場中磁歪計測

2020年1月20日提出
指導教員 松田 康弘 准教授

山田 宗孝

目次

第1章	序論	1
1.1	研究背景	1
1.1.1	酸素と磁性	1
1.1.2	先行研究	1
1.2	研究目的	2
第2章	固体酸素の物性	3
2.1	固体酸素の P-T 相図と結晶構造	3
2.2	固体酸素のスピン-格子結合	4
2.3	超強磁場相 (θ 相) の発現	5
2.4	θ 相の結晶構造として予想されるもの	6
第3章	固体酸素の超強磁場中磁歪計測	7
3.1	破壊型磁場発生装置 一卷きコイル法	7
3.2	Fiber Bragg Grating (FBG) による磁歪測定	11
3.3	実験方法	14
3.3.1	磁場ピックアップコイル作成	14
3.3.2	サンプルセル作成	14
3.3.3	試料	15
3.3.4	冷却システム	17
3.3.5	一卷きコイル準備	19
3.3.6	実験手順	21
第4章	結果	22
4.1	α - θ 相転移の磁歪計測	22
4.2	β - θ 相転移の磁歪計測	28
第5章	考察	30
5.1	α - θ 相転移の磁歪計測	30
5.1.1	転移磁場の最大発生磁場依存性	31
5.1.2	転移磁場の温度依存性	34
5.2	β - θ 相転移の磁歪計測	36
第6章	結論	37
	参考文献	39
	謝辞	41

第1章 序論

1.1 研究背景

1.1.1 酸素と磁性

酸素は大気中で 2 番目に多く含まれ、我々の生命活動を維持するために必要不可欠な元素である。酸素分子は単純な等核二原子分子であるにもかかわらず、スピン量子数 $S=1$ を持つ。酸素分子の分子軌道ダイアグラムを図 1.1 に示す。酸素原子の p 軌道は混成し、4 準位の分子軌道となる。パウリの排他率から電子配置は $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2 1\pi_g^2$ (${}^3\Sigma_g^-$) となりトリプレット状態が基底状態になる。単体でこのような特性を持つ分子は他に無く、特徴的な物性を示す。液体や固体状態の酸素では分子間の相互作用が強くなるため、この磁氣的性質が物性に大きく影響する。中でも固体酸素には様々な結晶構造が存在し興味の対象となっている。これらの結晶構造は等方的なファンデルワールス力と異方的な磁氣的相互作用のバランスによって決定されるため、固体酸素はしばしば“spin controlled crystal”と呼ばれる [1]。温度や圧力を制御することによってファンデルワールス力と磁氣的相互作用の均衡は崩れ、固体酸素は新たな構造へと変化する。現在までに温度-圧力相図の詳細な研究が行われ、大気圧下で α , β , γ の 3 つ、高压下で δ , ε , ζ , η の 4 つの相が確認されている [2]。一方で、酸素の磁場-温度相図に関する研究は最近までほとんど行われていなかった。これは固体酸素の内部磁場が非常に大きく、磁場誘起相転移を調べるためには 100 T 級の超強磁場が必要となる為である。

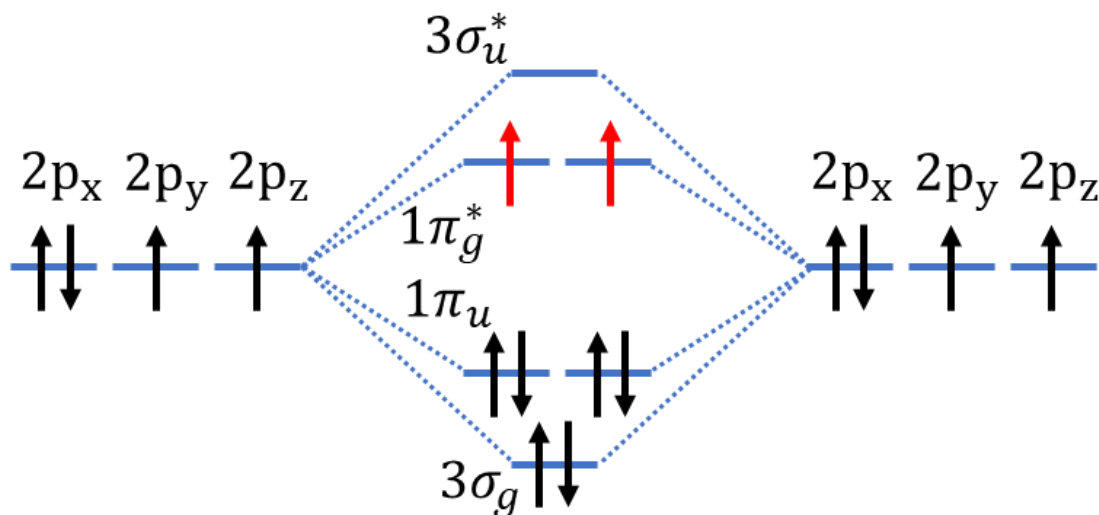


図 1.1 酸素分子の分子軌道ダイアグラム

1.1.2 先行研究

当研究室では 100 T を超える超強磁場発生技術を保有しており、これを用いた先行研究において 120 T の超強磁場領域で固体酸素の磁場誘起相転移が報告されている [3] [4]。ここで

出現した相は前出の7つの相のどれとも特徴が一致せず、新規な強磁場相と考えられ、8番目の固体酸素相として θ 相と命名された。 θ 相の出現には100 T以上の超強磁場を必要とすることから詳細な物性に関しては未解明であるが、これまでに透過光強度測定と磁化測定 [3]、さらに磁気熱量効果測定 [5]が行われてきた。透過光強度測定では α - θ 、 β - θ 相転移の際、光散乱と二分子吸収遷移の消滅が同時に起きていることから θ 相は可視光領域においてほとんど透明であると考えられる。そのため θ 相は等方的な結晶構造を持つことが予想された。このことを裏付けるかのように、理論計算でも θ 相の構造として立方晶空間群 ($Pa\bar{3}$) がエネルギー的に安定となり得ることが示唆されている [6]。固体酸素の磁気と格子に密接な関係があることは知られているが、強磁場中での結晶構造に関する研究はほとんどされてきていない。これまでに行われた研究では、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が1件あるのみである [7]。

1.2 研究目的

固体酸素の θ 相への相転移は構造相転移であることが期待されているが、未だ確証は得られていない。当然、 θ 相の結晶構造を調べるためにX線回折を用いることができれば話は早い。しかし、超強磁場中で扱える測定手法は非常に限定されており、X線回折を用いることは現状不可能である。このように、超強磁場中での格子観測は電気伝導や磁化測定と比べて困難であるが、2017年に100 Tを超える磁場中でのFiber Bragg Grating (FBG) を用いた磁歪測定手法が開発された [8]。この手法を用いれば結晶構造の完全な情報は得られないものの、固体がどの程度歪んだかを観測することができる。基本的にこのような光学測定は破壊型磁場発生に伴う電磁波ノイズの影響を受けにくく、応答速度が高いため数 μ sという磁場発生時間内での測定が可能である。このため、FBGを用いた測定は破壊型磁場発生装置との相性が非常に良い。本研究の目的は、この手法を用いて磁歪計測を行うことで固体酸素 θ 相の結晶構造を議論するための足掛かりを得ることである。

第2章 固体酸素の物性

2.1 固体酸素の P-T 相図と結晶構造

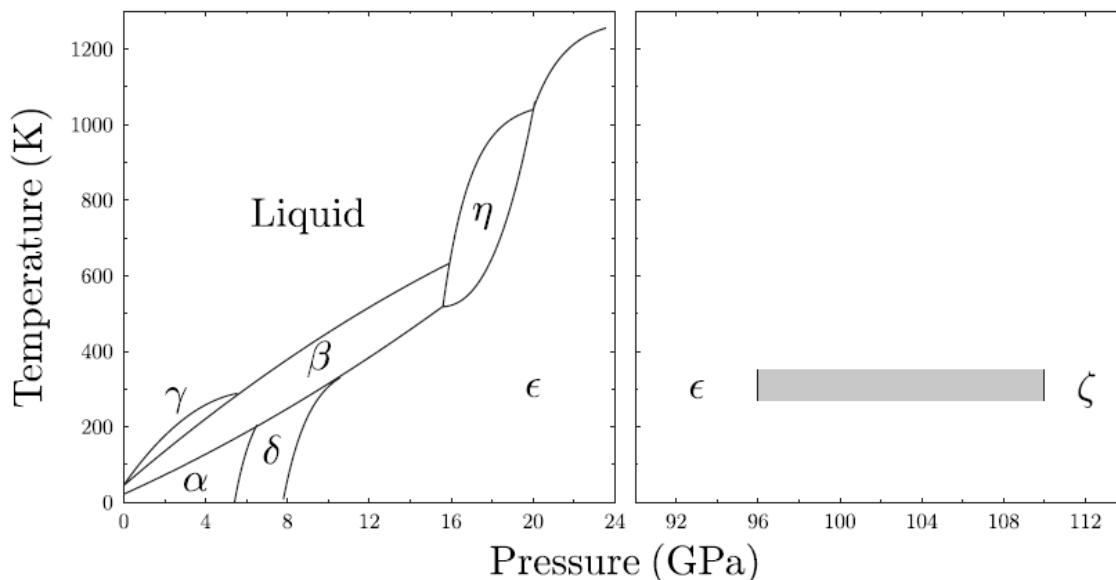


図 2.1 酸素の圧力-温度相図 [9]

固体酸素は等方的なファンデルワールス力と異方的な磁氣的分子間力が拮抗しており、温度や圧力を変化させることによって様々な相が出現する。図 2.1 は固体酸素の圧力-温度相図である。

大気圧下の気体酸素を冷却していくと 90.2 K で凝集し、淡青の液体酸素が現れる。これは局所的に反強磁性相関を持った常磁性体であり、他の分子液体に比べて粘性が高いことが知られている [10]。

液体酸素をさらに冷却していくと 54.4 K で凝固し、固体酸素 γ 相が出現する。 γ 相は等方的な立方晶であり空間群は $Pm\bar{3}n$ に分類される (図 2.2)。単位格子は 8 つの酸素分子を含み、2 つの球状な電子分布を持った分子が体心立方位置に属し、残り 6 つは円盤状の電子分布を持ち、立方格子面上で一次元鎖を作っている。球状のサイトは常磁性であり、円盤状のサイトは一次元鎖の方向に局所的な反強磁性相関があることが知られている [11]。

さらに冷却すると 43.8 K で β 相が出現する。 β 相は菱面体晶であり空間群は $R\bar{3}m$ に分類される (図 2.2 γ 相の結晶構造 図 2.3 β 相の結晶構造)。 γ - β 相転移では分子回転が停止し、分子軸が c 軸方向に秩序するのに伴い大幅に体積が減少する。また、結晶が一軸異方性を持つことから、 β 相の単結晶を生成することは困難であることが知られている [12]。分子間の相互作用が反強磁性的である β 相の a - b 平面は三角形を基調とした分子配置になっており、幾何学的フラストレーションの存在が知られている [13]。磁気秩序は幾何学的フラストレーションのために抑制され、短距離的な二次元反強磁性相関となる。 a - b 平面間の相互作用は弱く、平面内の相互作用が支配的である。

23.9 K で β 相のフラストレーションは格子の歪みによって解消し、 α 相が出現する。 α 相は単斜晶であり空間群は $C2/m$ に分類される (図 2.4)。 α 相の結晶構造は β 相と非常に類似しており、 β 相の六角形平面の僅かな変形によって得られる。この時、各平面は交互に滑るため体積はほぼ一定に保たれる。 α 相には反強磁性長距離秩序が存在するが、分子軌道の異方性のため依然として a - b 平面間の相互作用は弱く、平面内の相互作用が支配的である。

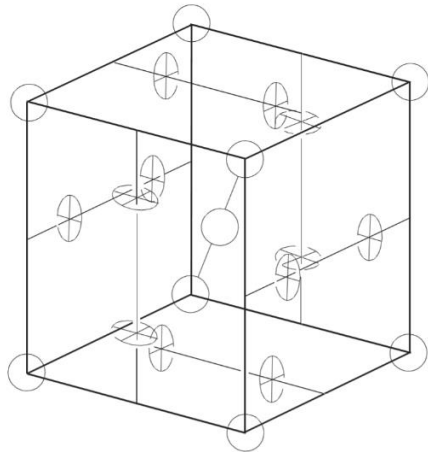


図 2.2 γ 相の結晶構造 [2]

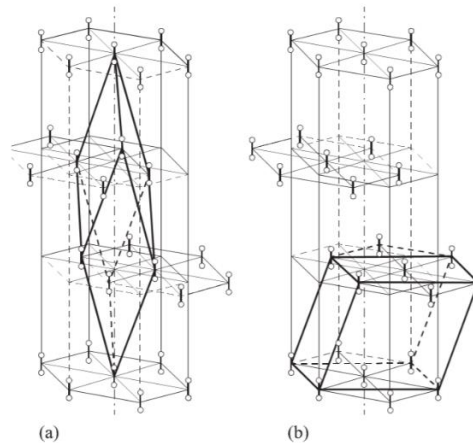


図 2.3 β 相の結晶構造 [2]

単位格子 : (a) 菱面体晶 (b) 単斜晶

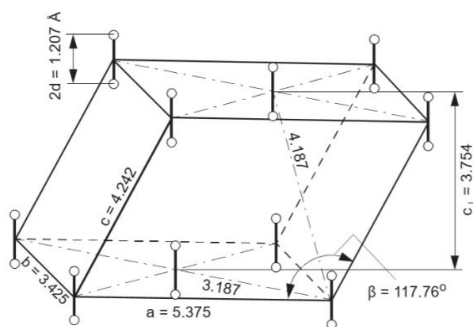


図 2.4 α 相の結晶構造 [2]

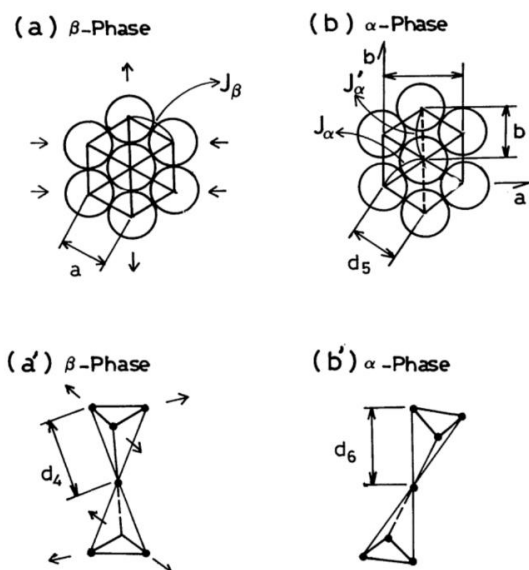


図 2.5 β 相から α 相への変形 [11]

2.2 固体酸素のスピン-格子結合

固体酸素は強固なスピン-格子結合を示し、分子間ポテンシャルにおいて交換相互作用を介した磁気的エネルギー利得が大きなウェイトを持つ。よって、酸素結晶に磁場をかけたとき、その大きさに応じて安定なポテンシャル位置が変化する。 α 相に超強磁場をかけスピンを強

制的に揃えると、反強磁性相互作用によって得られるエネルギー利得はエネルギー上昇に転じる。このエネルギー損失を補うために酸素分子間の距離が広がり、格子膨張によって反強磁性交換相互作用が減少することが予想される。この効果は実験的に、酸素の巨大磁歪効果として報告されており、 θ 相の出現と密接に関係すると考えられる [7]。

2.3 超強磁場相 (θ 相) の発現

T. Nomura によって 129 T までのパルス磁場を用いた固体酸素 α 相 (4.2 K) の磁化測定が行われた [3]。磁化測定の結果を図 2.6 に示す。磁場は一巻きコイル法によって発生し、そのパルス幅は 8 μs である。磁化曲線は dM/dt 曲線を積分して得られ、初期勾配は 50 T までの磁化測定で得られた値 [11] で校正されている。磁化ジャンプが 120 T で観測されており、明確な一次相転移が磁場によって誘起されているのが観測された。

同論文では 128 T までのパルス磁場を印加しながら α 相 (21.6 K) の透過光強度測定も行われている。透過光強度測定の結果を図 2.7 に示す。これによると、最大発生磁場付近で透過率が増加している。この挙動は相転移による結晶構造変化が起こっている可能性を示唆しているが、構造相転移の原因は酸素分子の磁場誘起分子再配列仮説によって説明されている。

以上より磁化測定と透過光強度測定によって磁場誘起新気相 (θ 相) の存在が明らかになった。これらに加え現在までに磁気熱量効果測定も行われている。

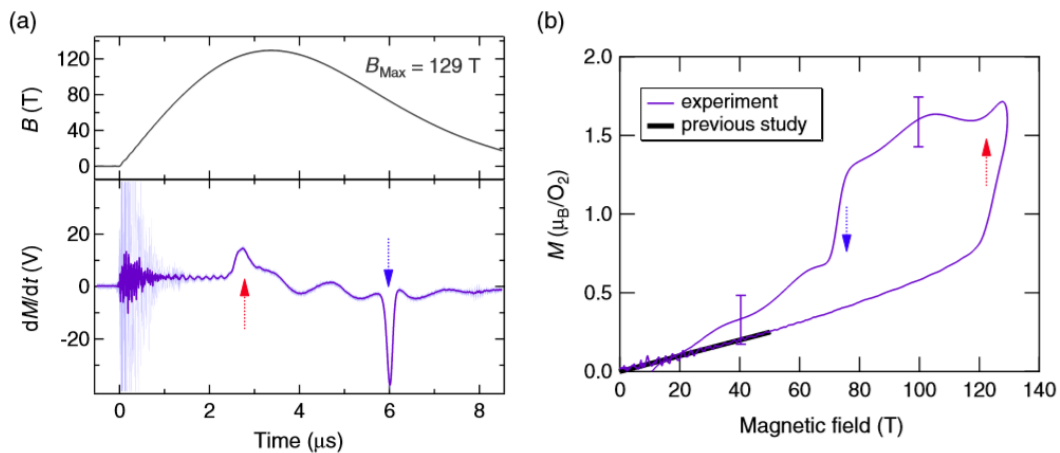


図 2.6 固体酸素 α 相の磁化測定 [3]

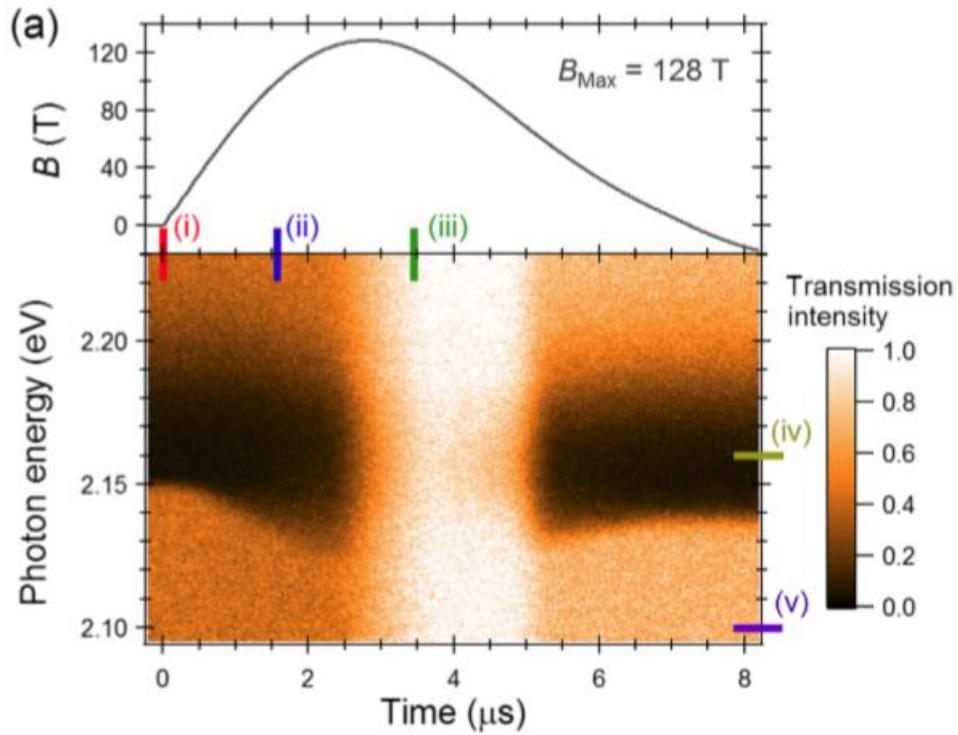


図 2.7 固体酸素 α 相の透過光強度測定 [3]

2.4 θ 相の結晶構造として予想されるもの

透過光強度測定の結果から、 θ 相の結晶構造の可能性の1つとして、立方晶が考えられている。これは理論計算からも、超強磁場下で誘起されうる結晶構造であることが示されている [6]。

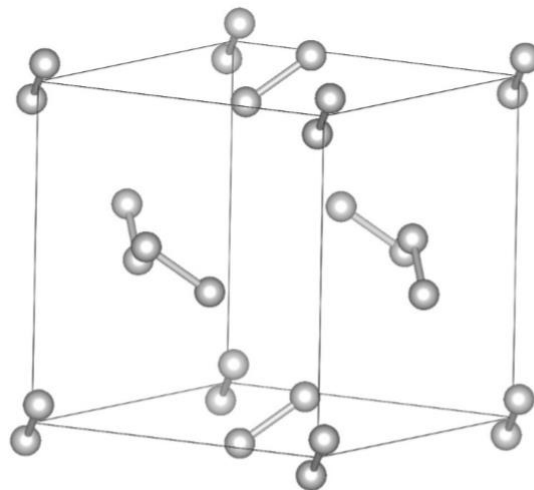


図 2.8 現在予想されている固体酸素 θ 相の結晶構造

第3章 固体酸素の超強磁場中磁歪計測

この章では固体酸素の超強磁場中磁歪計測実験についての詳細を示す。

3.1 破壊型磁場発生装置 一巻きコイル法

磁場は高精度で制御でき、電子軌道やスピンへ直接作用するため、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の磁場を印加させることによって、未知の現象を発見することができるかもしれない [14]。100 T を超える磁場は破壊型磁場発生装置によってのみ発生させることができる。これはコイルの破壊を前提とした磁場発生手法であり、世界中で数か所しか行うことの出来ない極限環境実験である。東京大学物性研究所は一巻きコイル法、電磁濃縮法による磁場発生技術を保有しており、それぞれ 300 T, 1200 T の磁場を発生させることが可能である。電磁濃縮法は、種磁場による磁束を電磁力によって濃縮することで瞬間的に強磁場を発生させる方法であり、室内最大発生磁場を誇っている [15]。本研究では横型一巻きコイル法 (Horizontal Single Turn Coil, HSTC) を用いて磁場を発生させたが、以下では一巻きコイル法の磁場発生の原理を説明する。

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 [16]。図 3.1 に一巻きコイル法装置の回路構成の模式図を示す [14]。電流を流したコイルは磁場発生に伴うマクスウェル応力によって破壊される。慣性のために一巻きコイル法のコイル破壊には数十 μs の時間を要し、磁場発生および測定は数 μs の間に行う必要がある。すなわちコイルが壊れるまでに最大磁場を発生させ、測定を終えなければならない。パルス磁場発生にかかる時間は、コンデンサの静電容量 C と回路のインダクタンス L を用いた \sqrt{LC} におおよそ比例するため、パルス幅を小さくするためには L および C の値を小さくすれば良い。コイルには断面積および巻き数が小さくなるとそれに比例しインダクタンス L が小さくなることから“一巻きコイル”を採用している。また静電容量 C は磁場の大きさに関わる電気エネルギー $E = (CV)^2 / 2$ に寄与するが、充電電圧である V を大きくすることで十分に小さくできる。これらの工夫によって数 μs のパルス電流を実現している。コンデンサバンクには最大 200 kJ ($V=50$ kV, $C=160$ μF) まで充電可能であり、ギャップスイッチへのトリガーとともにコンデンサバンクから大電流放電を行う。この時回路には瞬間的に 4 MA 程度の電流が流れる。

図 3.2 は一巻きコイル法によって得られる磁場波形である [15]。コイルの内径が小さく、充電電圧が大きいほど強い磁場を発生させることができる。内径 10 mm のコイルを用いて充電電圧を 50 kV にした場合、約 200 T の磁場を発生させることができる。

図 3.3、図 3.4 は一巻きコイルの磁場発生中の X 線写真および磁場発生前後の様子である。図 3.3 を見ると磁場発生に伴いコイルに働くマクスウェル応力は磁束密度を下げる向きである外側へ向く。このため磁場発生後にコイル内側に挿入されていた試料および測定プローブ

へのダメージが少なく、これらが破壊されるまではコイルの交換だけで再度同様の測定を行うことが可能である。実際に実験で用いた装置の写真を図 3.5 に示す。

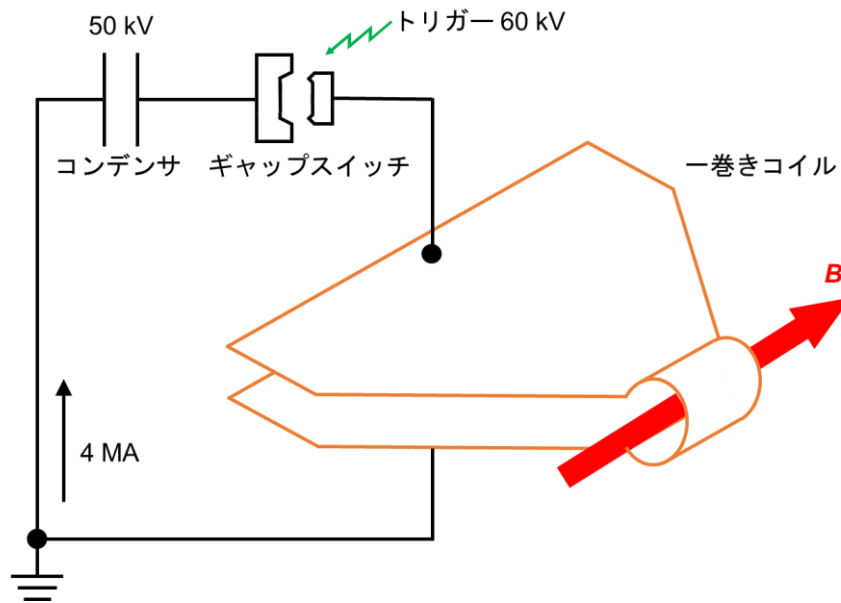


図 3.1 一巻きコイル法装置回路構成模式図 [14]

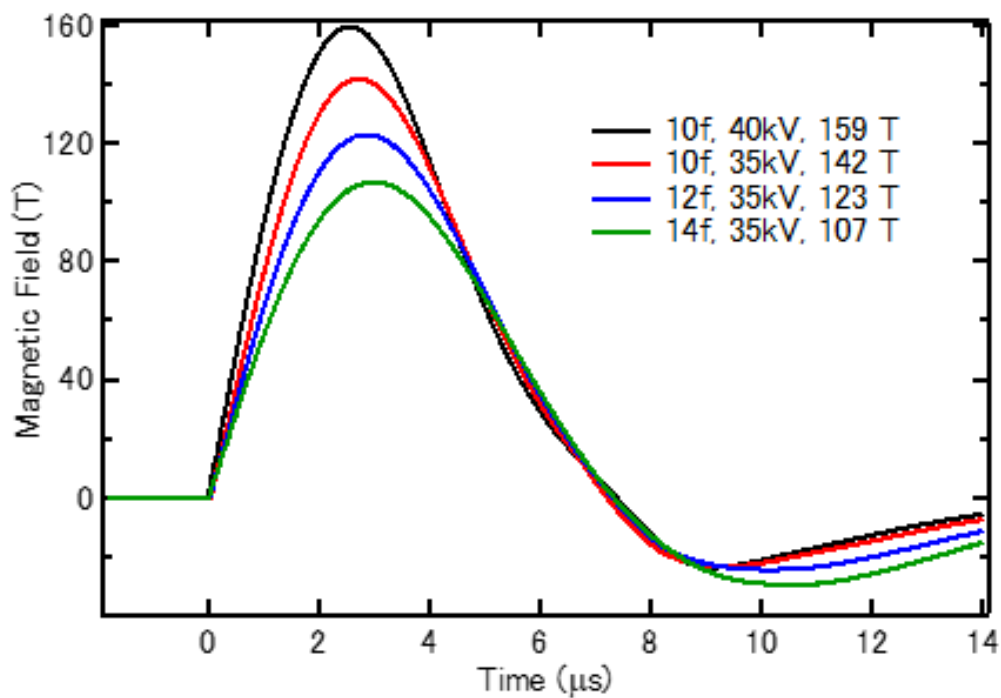


図 3.2 一巻きコイル法による磁場の時間依存性 [15]

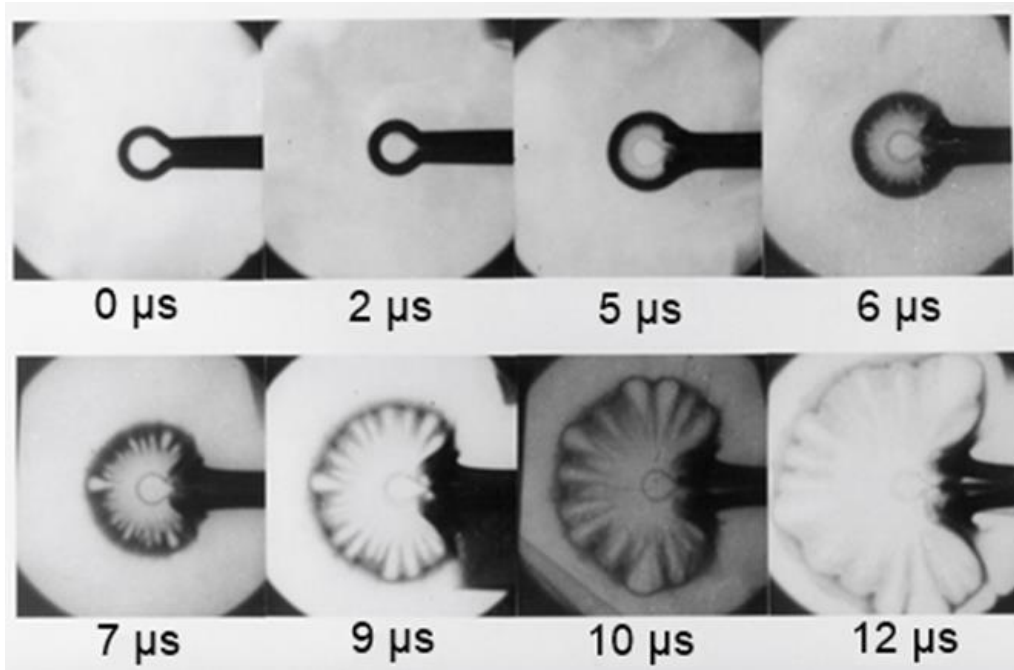


図 3.3 一巻きコイル法によるコイル破壊のX線写真 [17]

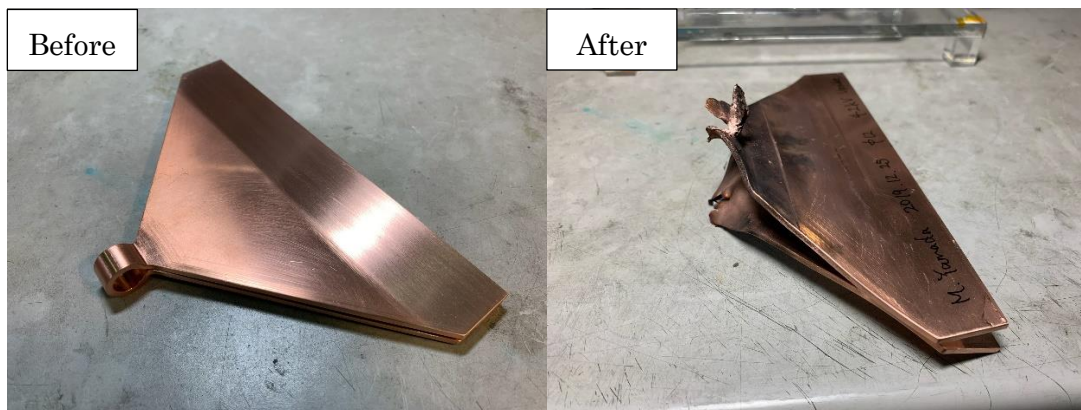


図 3.4 一巻きコイルの磁場発生前（左）後（右）の写真

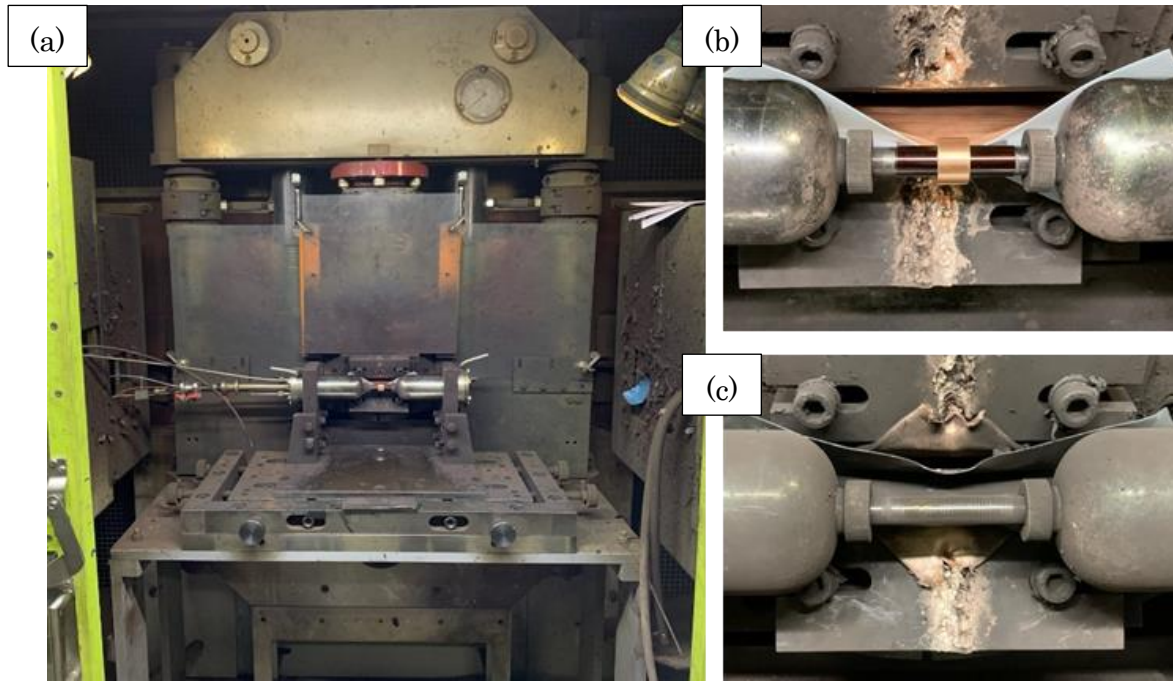


図 3.5 横型一巻きコイル装置の (a) 保護シールド内部 (b) (c) 実験前後の様子

3.2 Fiber Bragg Grating (FBG) による磁歪測定

磁性体は外部から磁場を印加することによって格子定数が変化することがある。マクロに見れば対象の物質はある方向に伸び、別の方向には縮んだりする。このような磁場を印加した際に現れる磁性体の形状の歪みは磁歪と呼ばれ、強いスピン-格子結合が重要な役割を果たす磁性体の研究において必要不可欠な要素である。

Fiber Bragg Grating (FBG)を用いた歪み測定は現在非破壊検査に広く行われている。図 3.6、図 3.7 は FBG の写真と構造の模式図である。FBG とは光ファイバのコアに回折格子が周期的に刻まれたものであり、この回折格子は軸方向の屈折率の変調によって形成される。回折格子の反射率を n 、周期を d とした時、ブラッグ波長 $\lambda_B = 2nd$ をもつ光がファイバに入ると回折格子で反射され、その他の波長をもつ光は透過する。FBG の長さの変化 ΔL はブラッグ波長の変化である $\Delta\lambda_B$ に比例するため、FBG に接着された物質の $\Delta L/L$ は $\Delta\lambda_B/\lambda_B$ を測定することによって知ることができる。すなわち FBG の伸縮に伴い変化した反射波長を観測することで、FBG に接着されたサンプルの歪み量を測定することができる (図 3.8)。FBG 自体が磁場の影響を受けないことはすでに確認されている [8]。

非破壊型パルス磁場中での FBG を用いた磁歪測定は、2012 年に M. Jaime らによって行われている [18]。彼らは 47 kHz で逐次分光を行いながら測定している。しかし、破壊型パルス磁場では磁場継続時間が数 μs と短いため、100 MHz 以上の測定スピードが必要となり、それを実現するための物理モニターが求められる。この問題を解決するために、本研究ではオプティカルフィルタ法を用いた [18]。この手法では、FBG に通す光を予めオプティカルフィルタに通し強度検出をしておく。これによって FBG の反射波長がシフトすると、フィルタの減衰率の波長依存性に対応して反射光の強度が変化する (図 3.9)。実験において観測されるのは反射光の強度であるが、これに対応する反射波長に変換することで、歪みの変化が観測できる。歪み検出の模式図を図 3.10 に示す。光源には東大物性研小林研究室で製作されたモードロック Er ドープファイバレーザを用いた。これは非常に高輝度であり、白色に近い広帯域を持つ繰返し周期 100 MHz のパルスレーザである。

本研究では FBG を用いて固体酸素の磁歪測定を行ったが、FBG の入ったサンプルセル内に気体の酸素を充満させ、先端からゆっくり冷やすことによって FBG と酸素を固着させた。ここで、FBG のセンサ部分を保護するため購入時から付いているカバーは付けたまま実験している [19]。

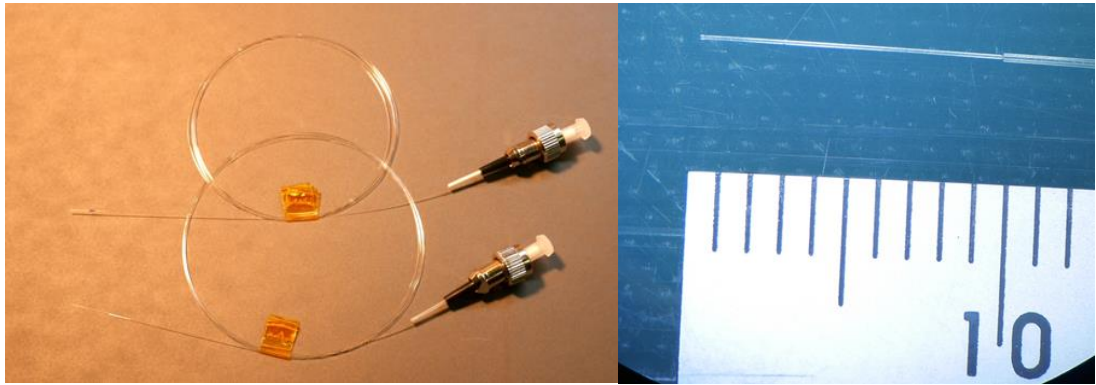


図 3.6 FBG の全体像 (左) と先端の様子 (右)

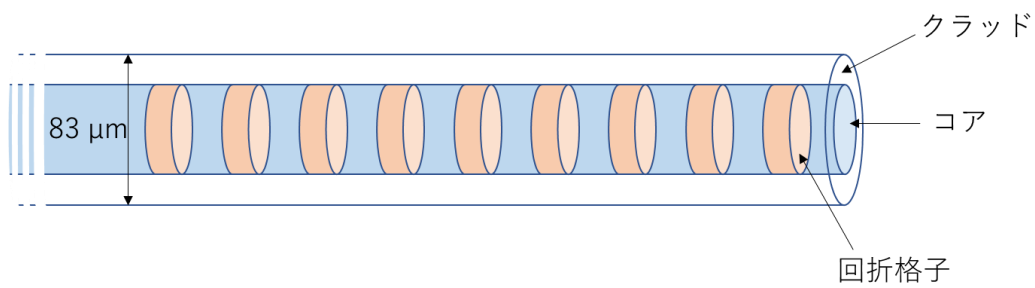


図 3.7 FBG の構造の模式図

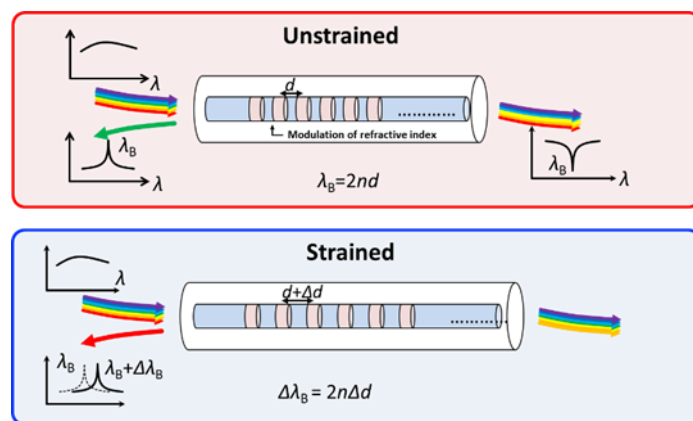


図 3.8 FBG による歪み測定方法

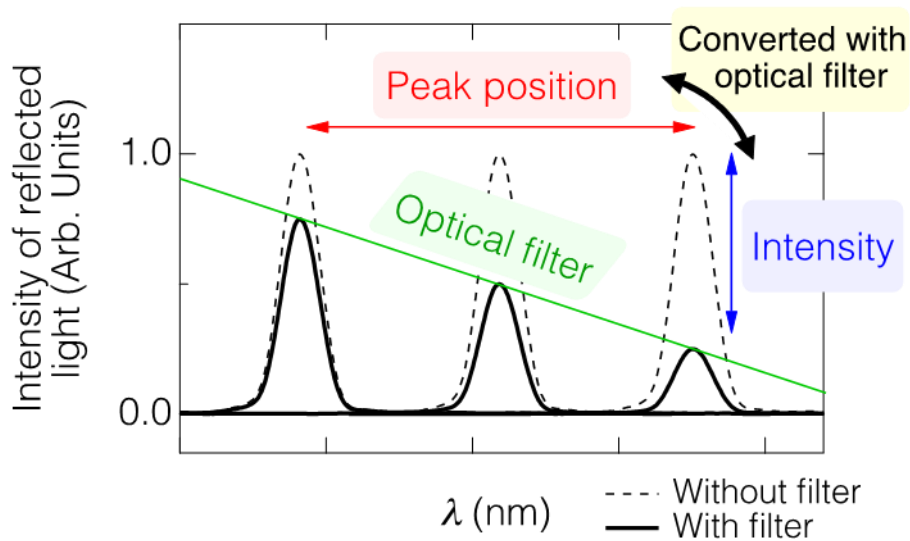


図 3.9 オプティカルフィルタによって光の波長を強度に変換する概念図

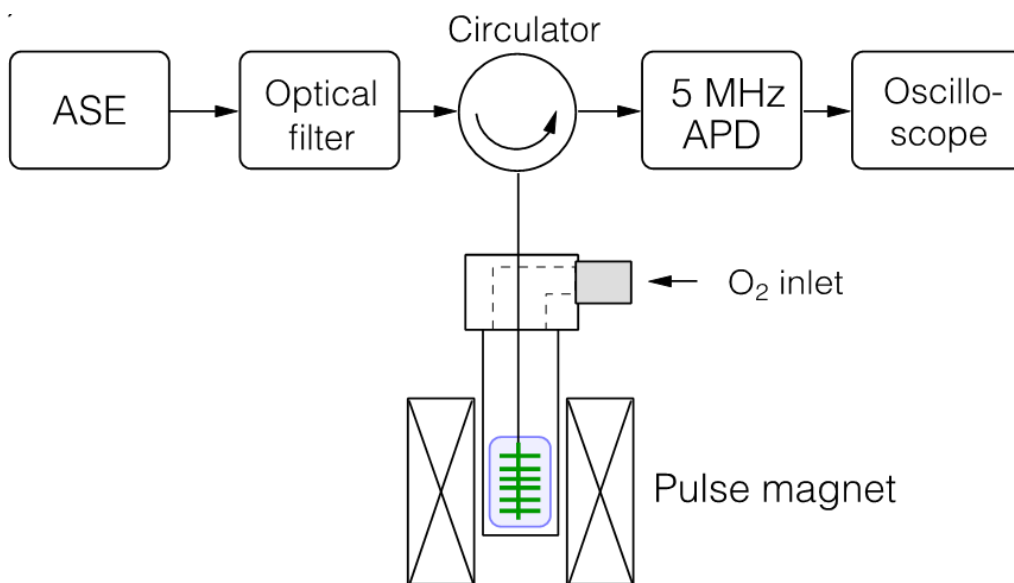


図 3.10 歪み検出システムの模式図

3.3 実験方法

この節では、実際に行った FBG を用いた固体酸素の超強磁場中磁歪測定実験の準備や手順について示す。

3.3.1 磁場ピックアップコイル作成

一巻きコイル法の実験では、磁化測定や透過光強度測定など実験者が調べたい物理量に応じた測定手法を用いることができる。どのような測定手法を用いた場合でも、外部から磁場を印加している以上、それぞれの測定値の変化がどのように磁場の変化と対応しているかを調べる必要がある。そこで、まず初めに、一巻きコイルから発生した磁場の大きさを調べるためのピックアップコイルを作成した。完成したコイルの顕微鏡写真を図 3.11 に示す。ピックアップコイルは直径 1.8 mm のカプトンチューブの先端から 10 mm の位置に作成した。100 T 以上の磁場を測定するため、ワイヤに傷や折り目がついていた場合すぐに断線してしまう。細心の注意を払いながら作成した。ワイヤのコイル以外の部分で輪ができると電磁誘導が起こり測定結果に影響を及ぼす恐れがあるため、カプトンチューブに沿わせたワイヤは燃っている。

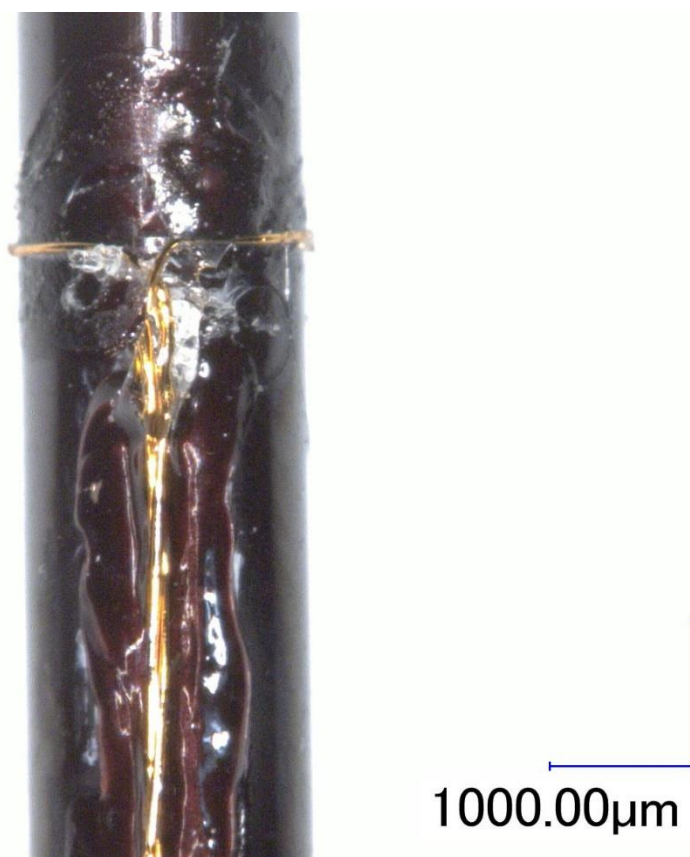


図 3.11 作成したピックアップコイルの顕微鏡写真

3.3.2 サンプルセル作成

前節で作成したピックアップコイルを用い、サンプルセルを作成した (図 3.12)。これは

サンプルである固体酸素を満たすための容器であり、ピックアップコイルの他に FBG と温度計を仕込んである（図 3.13）。

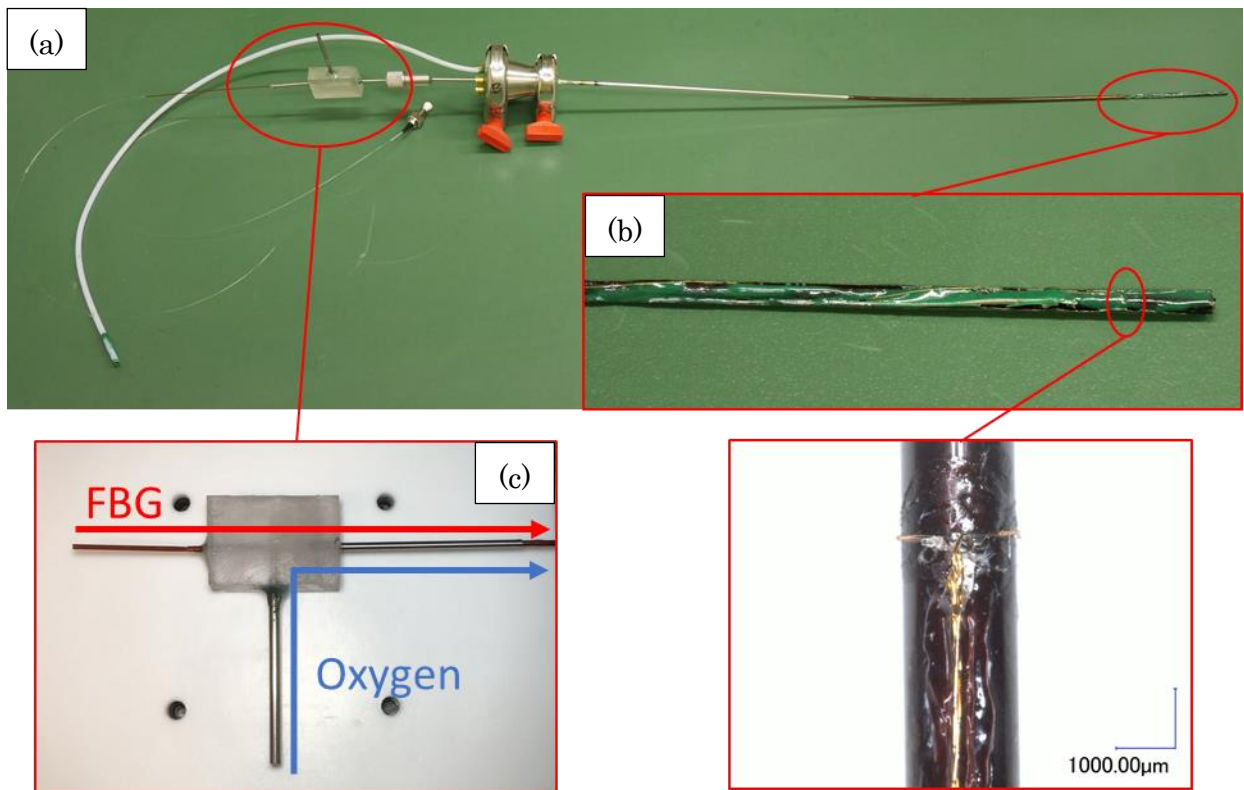


図 3.12 (a) (b) サンプルセルの写真と先端の様子 (c) FBG と酸素の導管

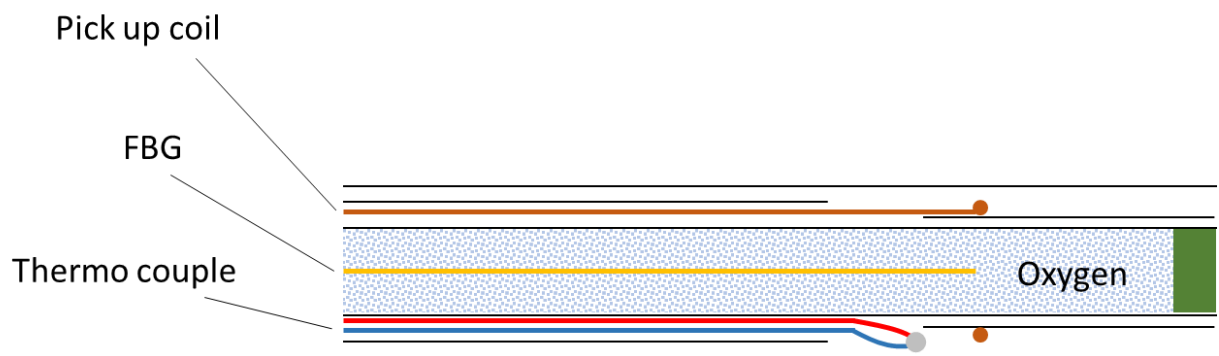


図 3.13 サンプルセル先端の内部構造模式図

3.3.3 試料

本実験では試料として固体酸素を用いた。通常 FBG で固体の歪みを測定する場合、接着剤を用いて試料を接着するが、酸素は常温で気体のため FBG の周りで凝固させ固着させた。実際に酸素供給に用いた装置の外観を図 3.14 に示す。この模式図である図 3.15 を用いて使用手順を以下に示す。

- ① 全ての bulb を締め、 O_2 bottle を開き、Vacuum pump の電源を入れた
- ② Bulb1, Bulb2 の順に開き、Sample cell と Cylinder 内部を真空にした
- ③ Bulb1 を締め、Bulb3 を開き、Sample cell と Cylinder 内部を酸素で満たした
- ④ Bulb2, Bulb3 を締め Bulb1 を開き、Sample cell 内部を真空にした
- ⑤ Bulb1 を締め、Bulb2 を開き、Sample cell 内部を酸素で満たした
- ⑥ Bulb1 を開き、Sample cell と Cylinder 内部を真空にした
- ⑦ ここで②の状態に戻ったので同様の操作をさらに 4 回ほど繰り返し、最終的に③の状態にした

Sample cell 内部には元々空気があり、この影響で一度酸素を充満させるだけでは十分な酸素濃度が得られない可能性がある。上記の操作を繰り返すことによって Sample cell 内の酸素濃度を O_2 bottle 内の濃度 (99.99995 vol.%) にできる限り近づけることができる。この一連の操作をフラッシングと呼ぶ。Cylinder はフラッシングを簡素化することができる他、Sample cell 内の酸素を冷却する際内部の圧力が負圧にならないよう調整する機能も期待できる。酸素の圧力は 0.5 気圧程度に保ち実験を行った。

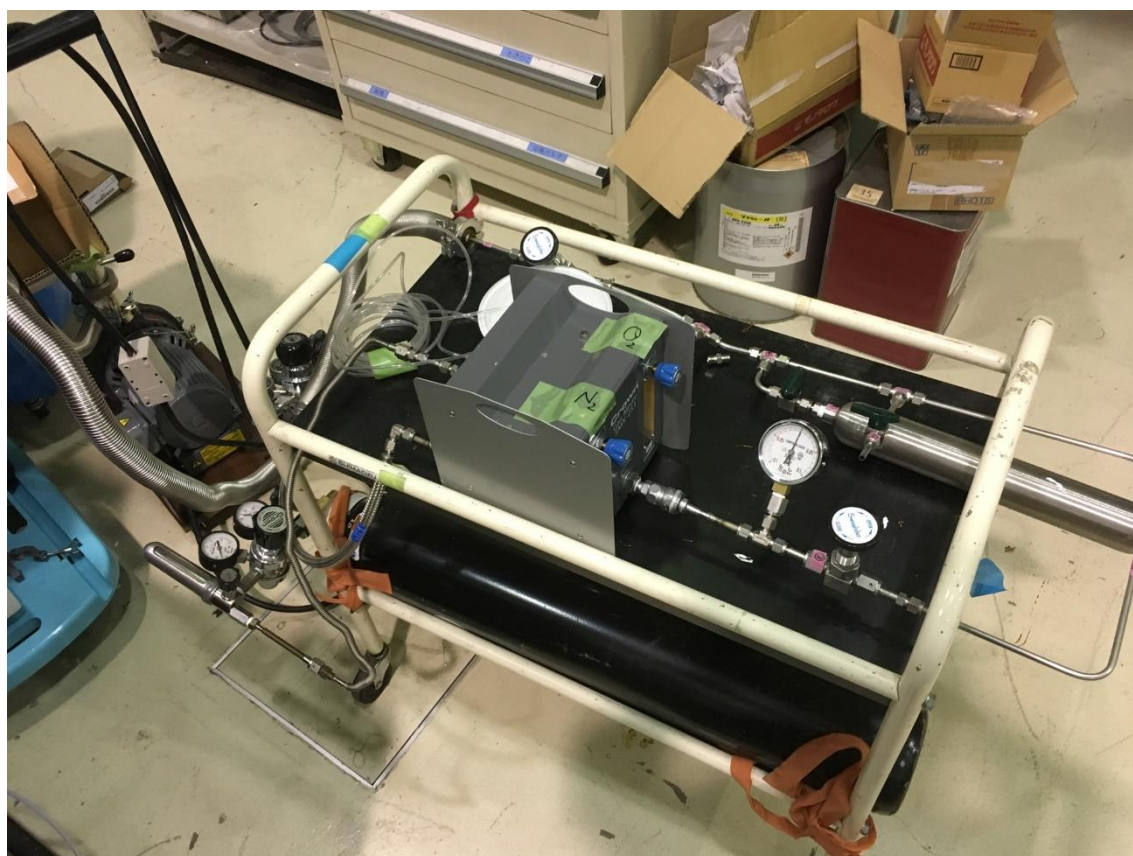


図 3.14 ガスハンドリング系外観

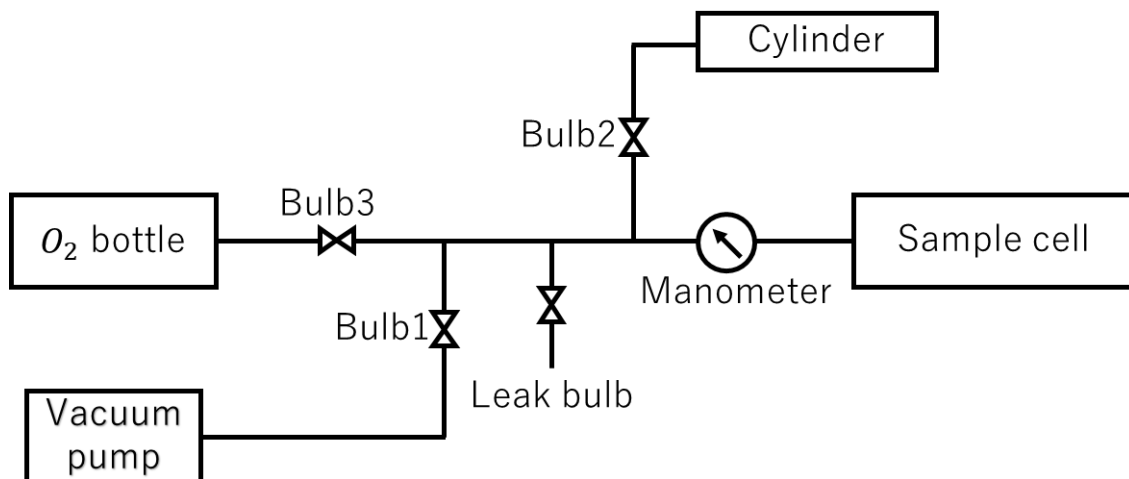


図 3.15 ガスハンドリング系模式図

3.3.4 冷却システム

サンプルセル内のフラッシングが完了した後、酸素の冷却を行った。図 3.16 は冷却に用いたクライオスタットである。クライオスタット先端内部構造の模式図を図 3.17 に示す。通常、一巻きコイル法の実験では磁場発生空間に金属材料を用いることができない。これは高速磁場掃引により誘導起電力が生じ、ジュール熱の発生や磁気応力による変形が起きてしまうからである。そこでクライオスタットの磁場印加部分は非金属材料である FRP（ガラスエポキシ）でできており、これは低温に対しての耐性が非常に高い。その他の部分は基本的にステンレス製の部品を使用しており、FRP とステンレスの接合には Nitofix (SK-229) を用いている。また、Nitofix を FRP 表面にも塗ることで He が漏れるのを防いでいる。冷却は図 3.17 の様に液体ヘリウムを流すことで行った。実験時はクライオスタットを真空チャンバに入れ外部に真空断熱層を作るが、これは単にヘリウムに熱を伝えないようにできるだけでなく、一巻きコイル破壊に伴い発生する衝撃波からクライオスタットとサンプルセルを守る効果が期待できる。

次に、クライオスタットの冷却が十分できたことを確認したら、酸素を凝固させるためサンプルセルをゆっくり挿入していった。挿入スピードが速いと、実験装置が横向きのため、液体を経て固体になる酸素がサンプルセル内の鉛直下向き側面に薄く広がり十分チューブ内を満たせない可能性や、チューブの途中でできた固体が気体の通り道を塞ぎ先端が密にならない可能性があるため注意が必要である。

常温で固体の物質であれば、あらかじめサンプルセルの外側で FBG に接着しているため、しっかりとくっついていることを目視で確認できる。しかし、常温で気体の酸素はサンプルセル内部で凝固させるためこれができない。これが酸素を試料として扱うことを難しくしている原因の一つではあるが、固体酸素が FBG のセンサ部分に接着されていることは、FBG のシグナルを見ることで確認できることが経験的にわかっている (図 3.18)。赤のグラフが常温での FBG シグナルであり、酸素がない状態で冷却すると青のグラフの位置まで移動する。酸素を満たし上記の方法で冷却するとグラフはさらに大きく、緑の位置まで移動する。

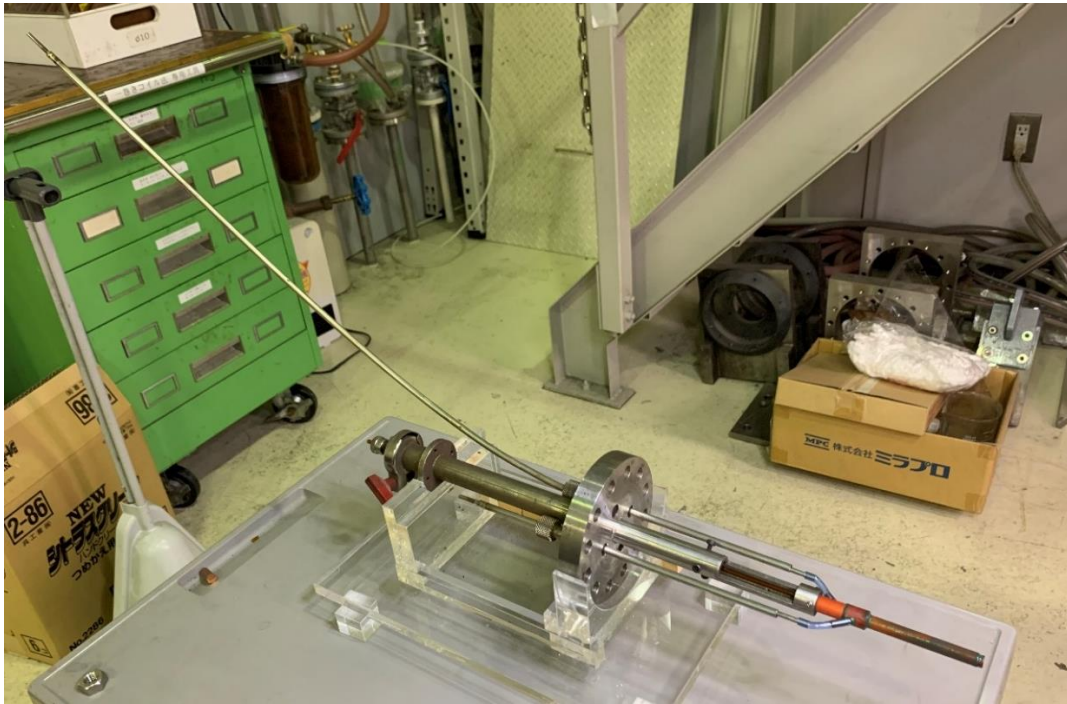


図 3.16 クライオスタットの外観

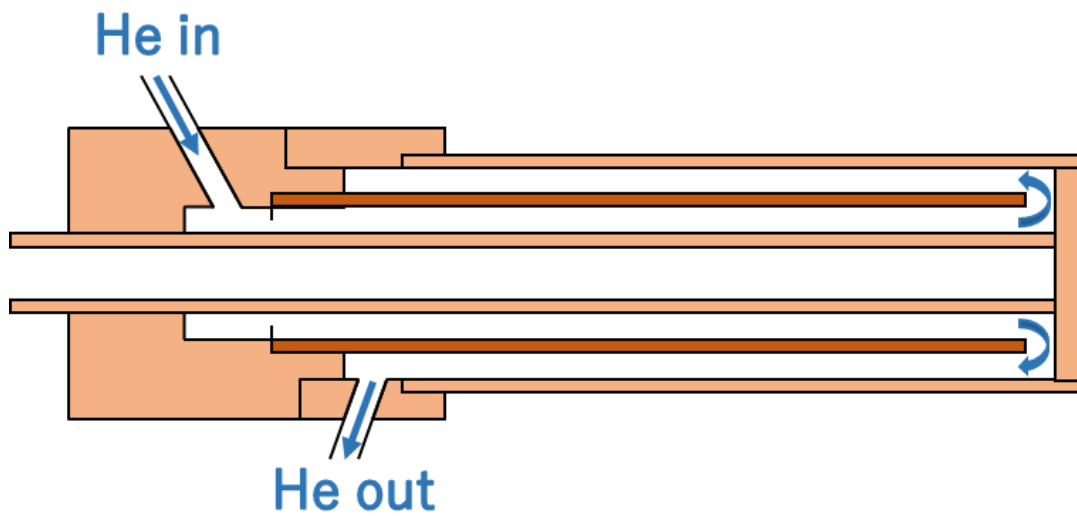


図 3.17 クライオスタット先端内部構造の模式図

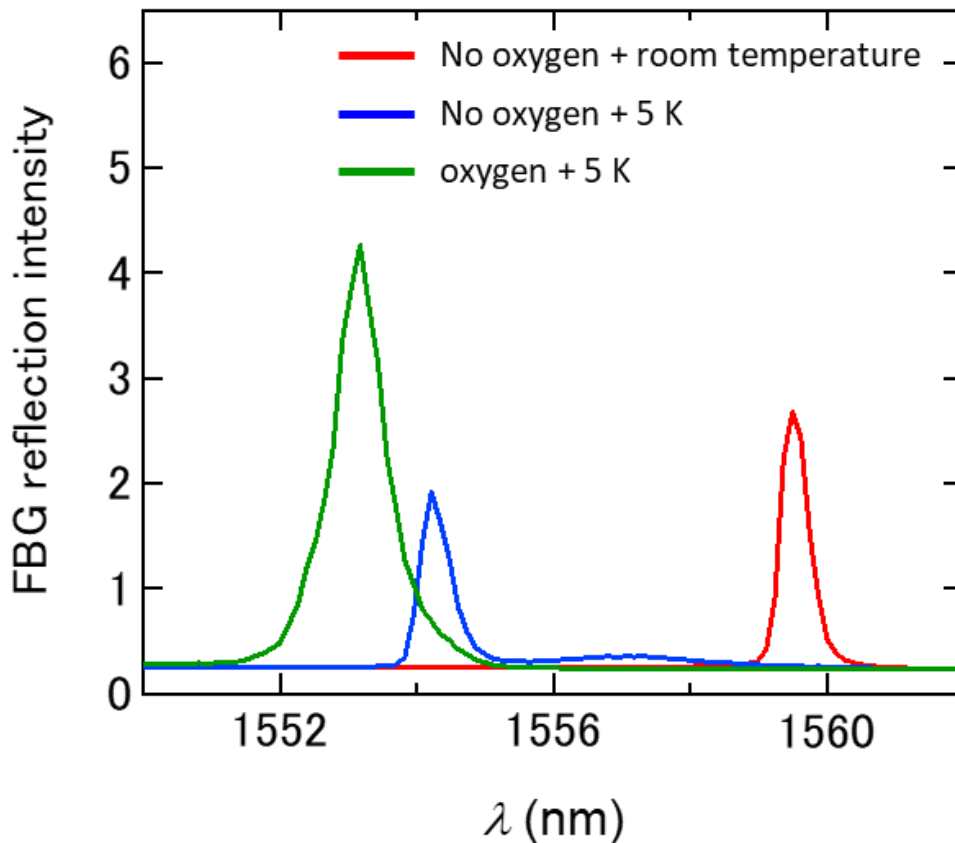


図 3.18 FBG シグナルの遷移

3.3.5 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、電流がコイルの内側で放電し近道しようとするのを防ぐ必要がある。また、コイルの角や傷に電界が集中しても異常放電が起きる可能性がある。このような問題に対し物性研究所国際超強磁場科学施設で長年培われてきた対策法を以下に示す。

- ① 一巻きコイルの角、電極に触れる面をやすりで磨く。指で触ってわかるような突起などは削っておく。
- ② 表面の汚れや微粒子をアルコールで拭き取る。
- 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を 2 枚重ね、一巻きコイルの円部分の内側を絶縁する。
- ④ 多孔質で実効的な表面積を稼ぐことができるポリエチレンシートを大小 2 種類使い、コイルの電極部分を絶縁する。完成した一巻きコイルの様子を図 3.19 に示す。
- ⑤ 一巻きコイル設置後、コイルと電極を離すようポリエチレンシートを挟み込む。図 3.20 にその様子を示す。



図 3.19 設置前の一巻きコイルの絶縁対策

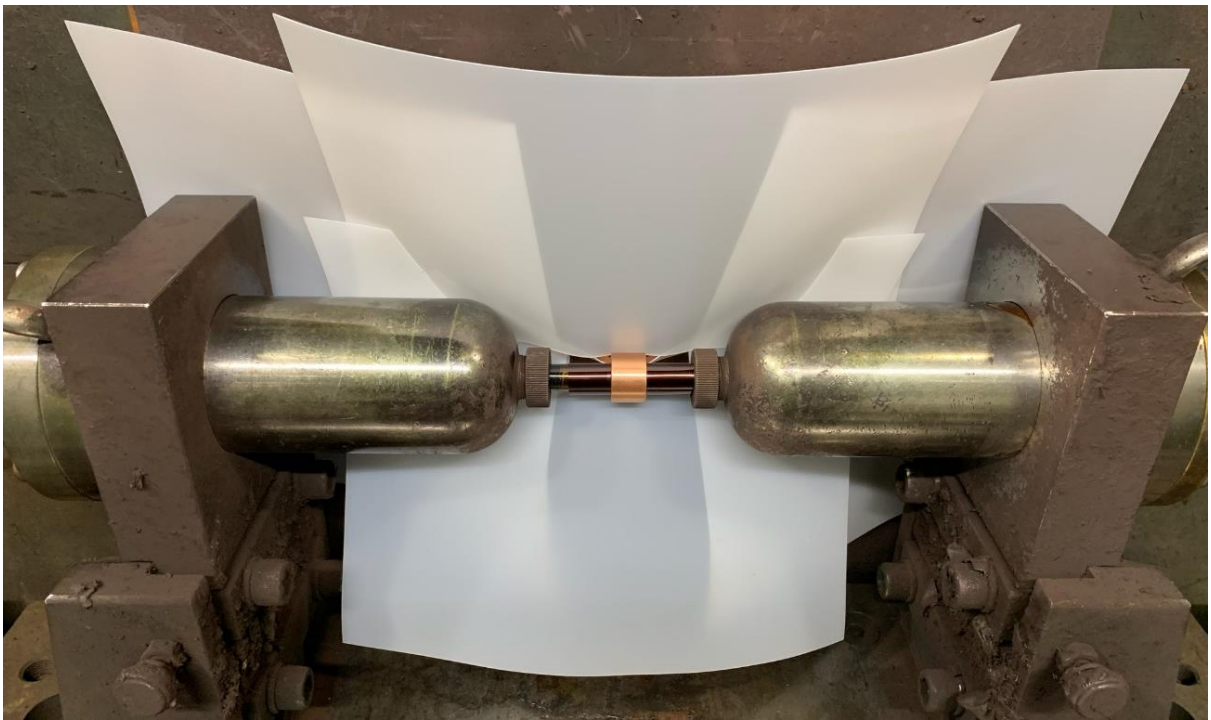


図 3.20 設置後の一巻きコイルの絶縁対策

3.3.6 実験手順

これまでの準備を踏まえた上で、FBG を用いた固体酸素の超強磁場中磁歪測定の実験手順を大まかに示す。

- ① 真空チャンバに入ったクライオスタットを横型一巻きコイル装置の左側から設置する。
- ② 3.3.5 で準備した一巻きコイルを設置する。この際、後から挿入するサンプルセル内にある磁場ピックアップコイルの位置に一巻きコイルの中心が来るよう調整する。
- ③ 左側に設置した真空チャンバと真空チューブをつなぎ、更にその右側にも真空チャンバを設置した後、真空引きする。
- ④ 3.3.3 で示した通りにサンプルセル内を酸素で満たす。
- ⑤ 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。
- ⑥ 液体ヘリウムを流し冷却する。
- ⑦ クライオスタット内にサンプルセルをゆっくりと挿入した。この時 FBG の信号を確認し固体酸素が接着したことを確認する。
- ⑧ 1 kV のテスト充放電を行う。
- ⑨ 液体ヘリウムの流量をコントロールすることで目的の温度に調整できたらメイン充放電を行い磁歪測定を行う。

第4章 結果

FBG を用いた固体酸素の超強磁場中磁歪計測の結果を示す。

4.1 α - θ 相転移の磁歪計測

図 4.1 は 5 K の固体酸素に印加した磁場の強さ (緑) と FBG からの反射光強度 (赤) である。図 4.2 は図 4.1 を元に作成した磁歪の磁場変化のグラフであり、赤の曲線が磁場のアップスイープ、青の曲線がダウンスイープである。反射光強度と磁歪は定数倍の関係にある。

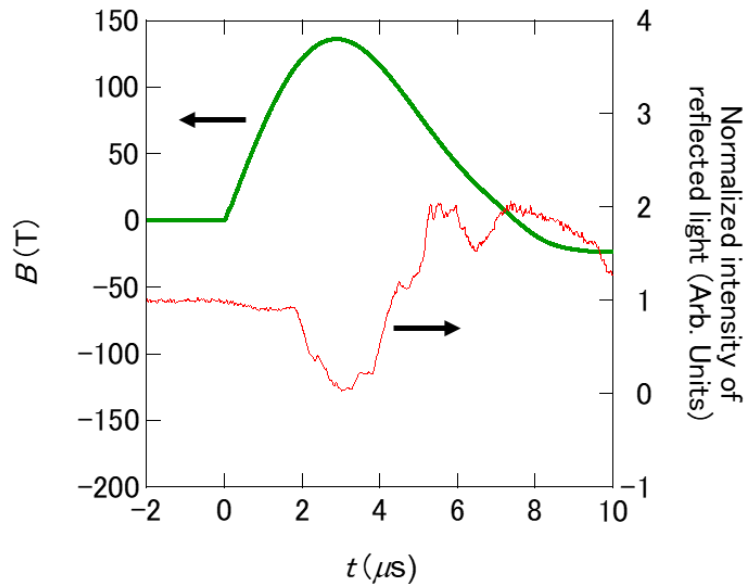


図 4.1 固体酸素に印加した磁場の強さと FBG からの反射光強度 (5 K)

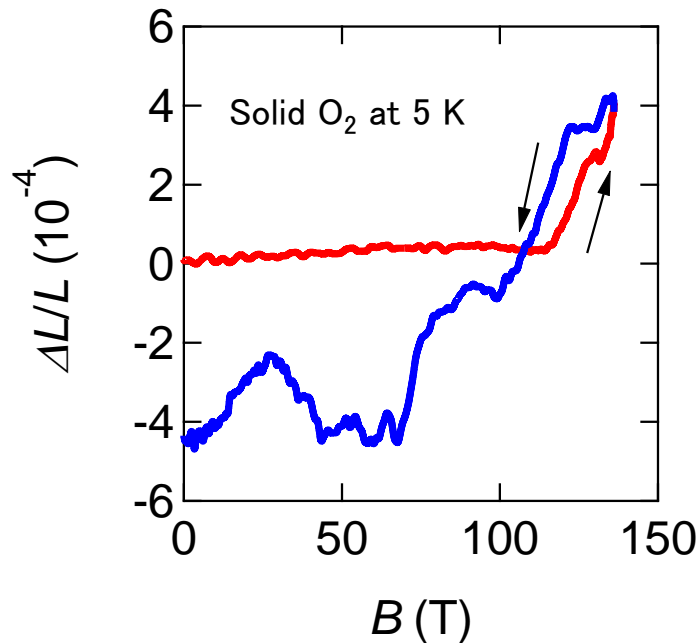


図 4.2 固体酸素の磁歪の磁場変化 (5 K)

図 4.3 は 7 K の固体酸素に印加した磁場の強さ（黒）と FBG からの反射光強度（赤）である。図 4.4 は図 4.3 を元に作成した磁歪の磁場変化のグラフであり、青の実線が磁場のアップスイープ、赤の点線がダウンスイープである。

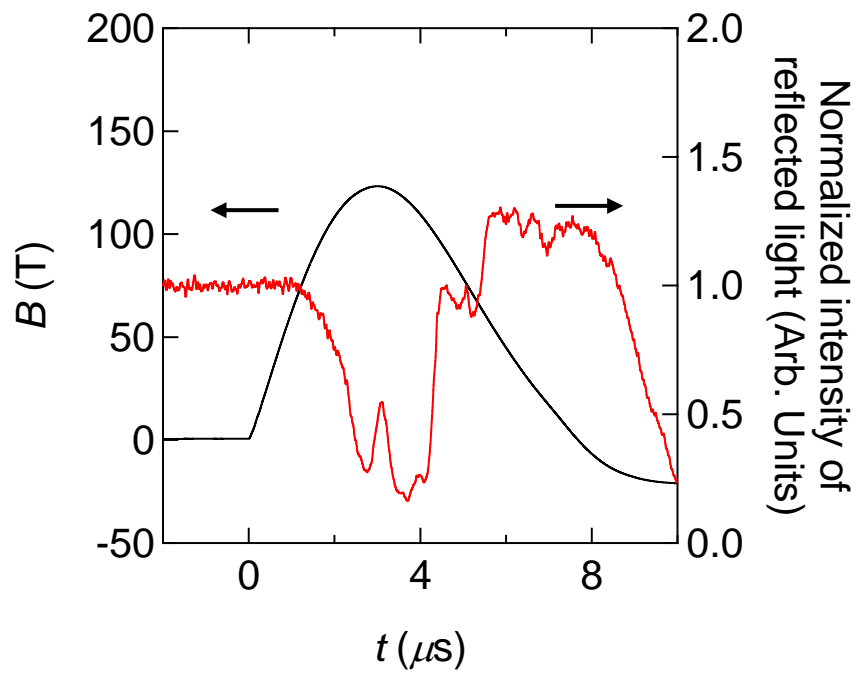


図 4.3 固体酸素に印加した磁場の強さと FBG からの反射光強度 (7 K)

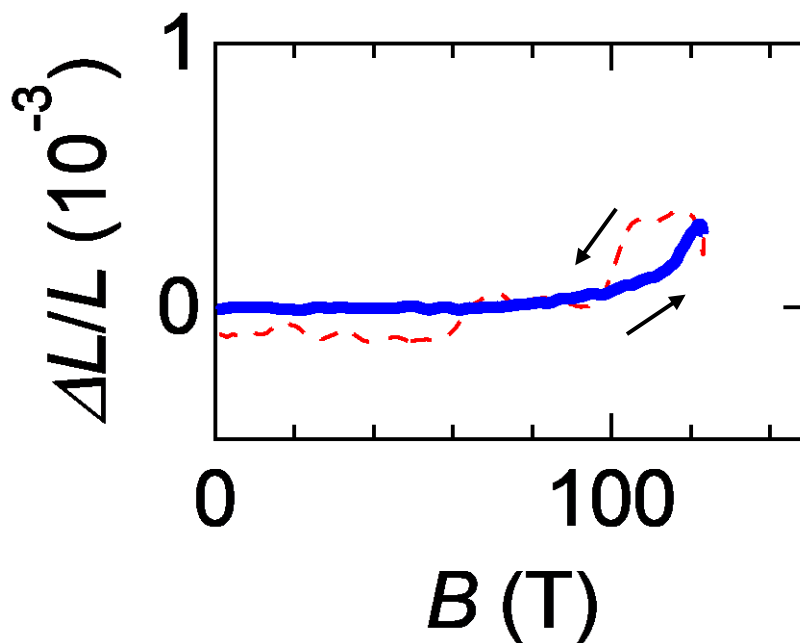


図 4.4 固体酸素の磁歪の磁場変化 (7 K)

図 4.5 は 6 K の固体酸素に印加した磁場の強さ（黒）と FBG からの反射光強度（赤）である。図 4.6 は図 4.5 を元に作成した磁歪の磁場変化のグラフであり、青の実線が磁場のアップスイープ、赤の点線がダウンススイープである。

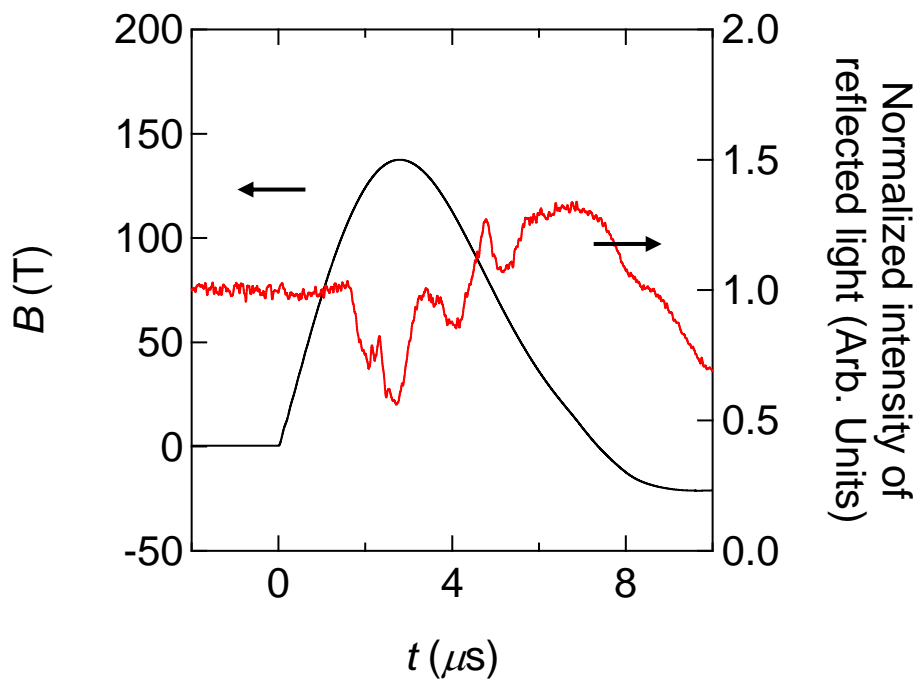


図 4.5 固体酸素に印加した磁場の強さと FBG からの反射光強度 (6 K)

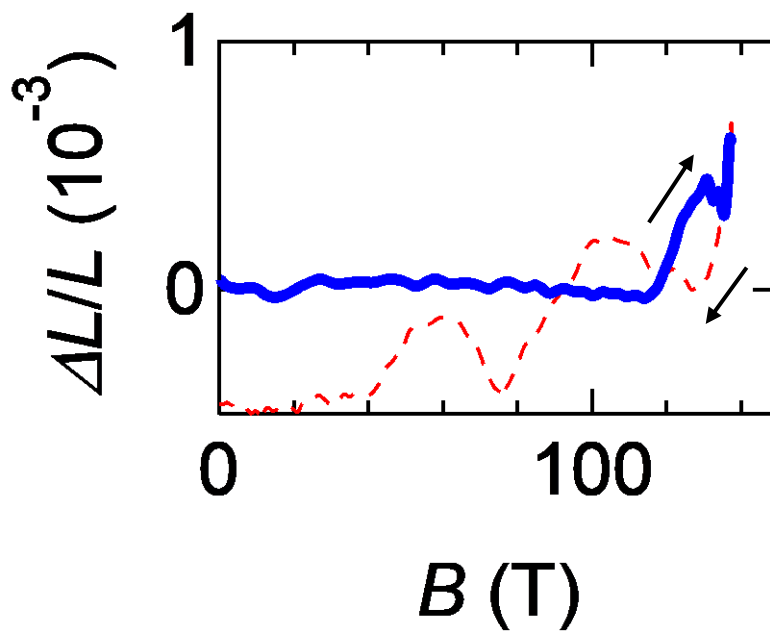


図 4.6 固体酸素の磁歪の磁場変化 (6 K)

図 4.7 は 17 K の固体酸素に印加した磁場の強さ（黒）と FBG からの反射光強度（赤）である。図 4.8 は図 4.7 を元に作成した磁歪の磁場変化のグラフであり、青の実線が磁場のアップスイープ、赤の点線がダウンスイープである。

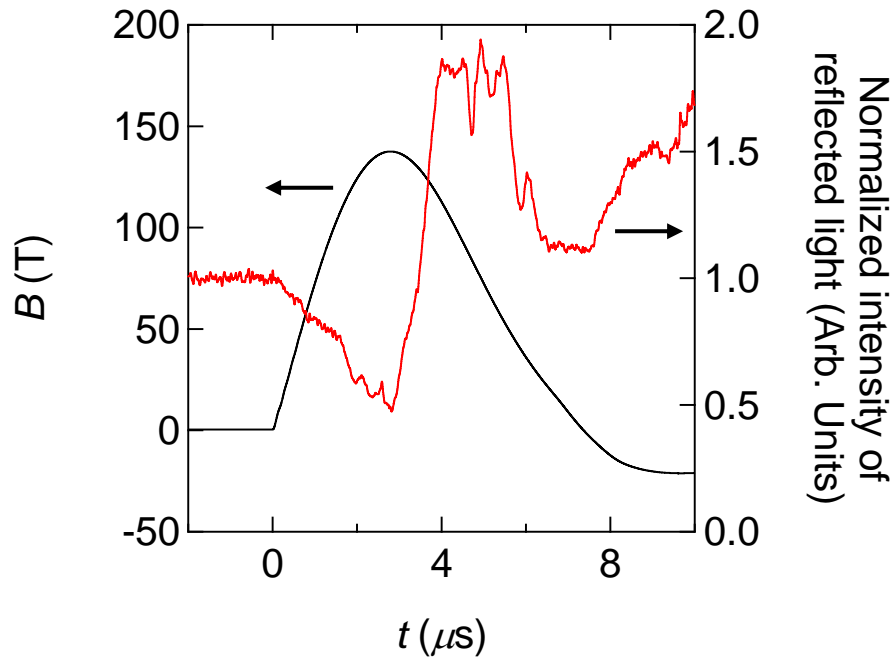


図 4.7 固体酸素に印加した磁場の強さと FBG からの反射光強度 (17 K)

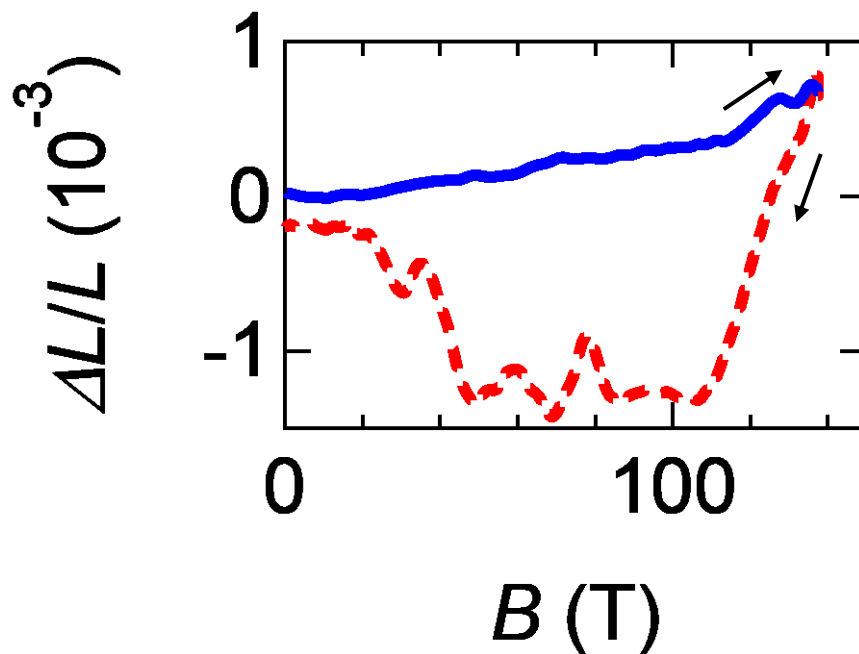


図 4.8 固体酸素の磁歪の磁場変化 (17 K)

図 4.9 は 11 K の固体酸素に印加した磁場の強さ（黒）と FBG からの反射光強度（赤）である。図 4.10 は図 4.9 を元で作成した磁歪の磁場変化のグラフであり、青の実線が磁場のアップスイープ、赤の点線がダウンスイープである。

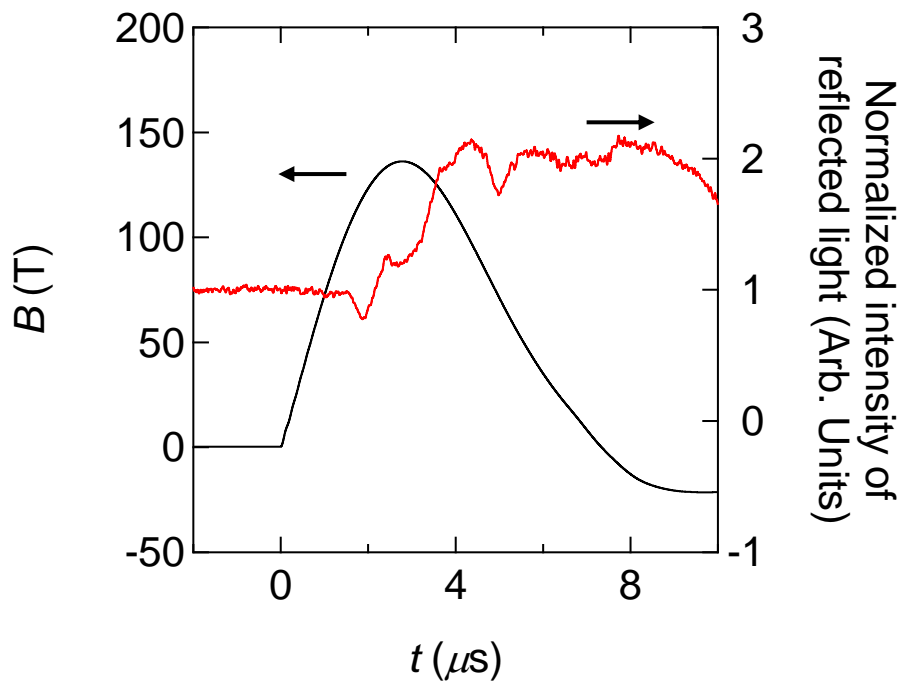


図 4.9 固体酸素に印加した磁場の強さと FBG からの反射光強度 (11 K)

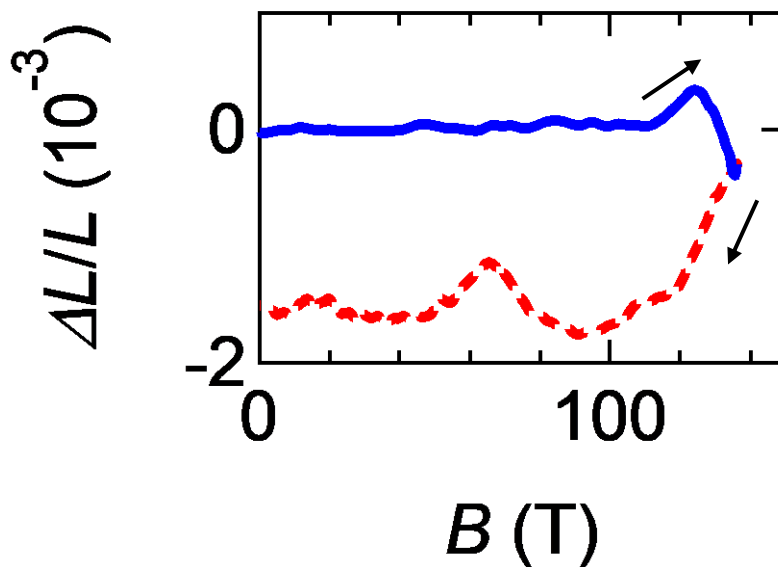


図 4.10 固体酸素の磁歪の磁場変化 (11 K)

図 4.11 は 7.5 K の固体酸素に印加した磁場の強さ（黒）と FBG からの反射光強度（赤）である。図 4.12 は図 4.11 を元に作成した磁歪の磁場変化のグラフであり、青の実線が磁場のアップスイープ、赤の点線がダウンスイープである。

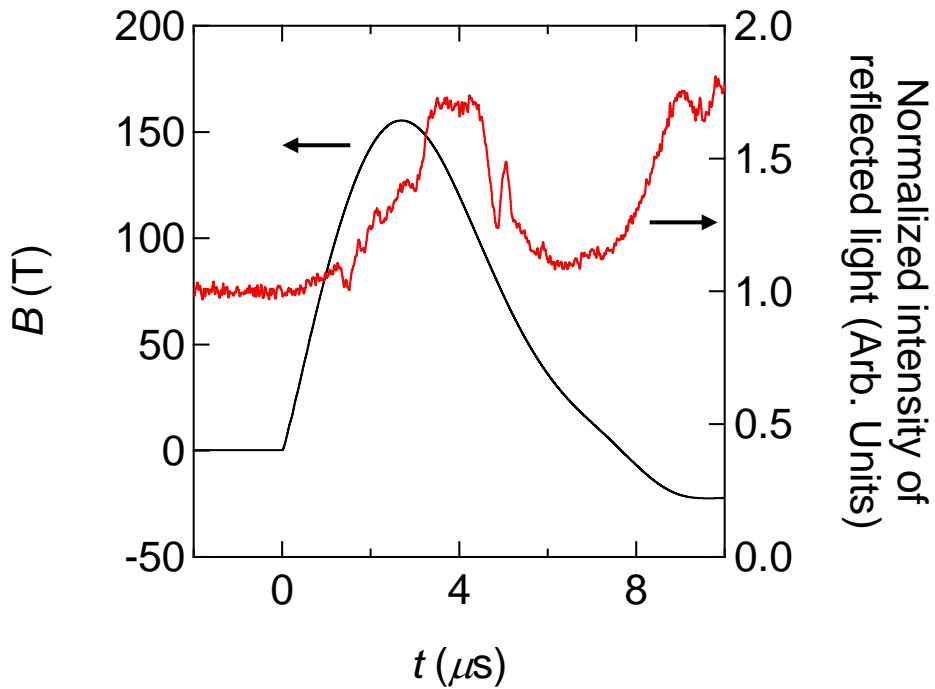


図 4.11 固体酸素に印加した磁場の強さと FBG からの反射光強度 (7.5 K)

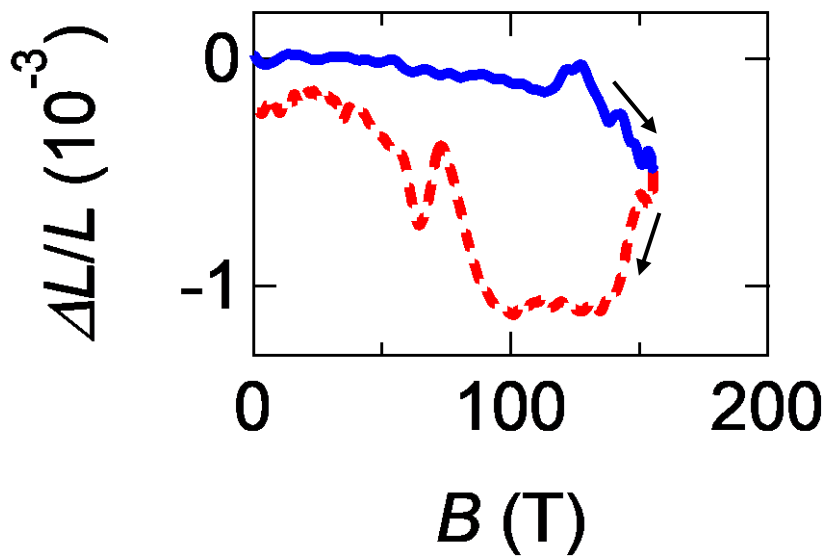


図 4.12 固体酸素の磁歪の磁場変化 (7.5 K)

4.2 β - θ 相転移の磁歪計測

図 4.13 は 25 K の固体酸素に印加した磁場の強さ（黒）と FBG からの反射光強度（赤）である。図 4.14 は図 4.13 を元に作成した磁歪の磁場変化のグラフであり、青の曲線が磁場のアップスイープ、赤の曲線がダウンスイープである。

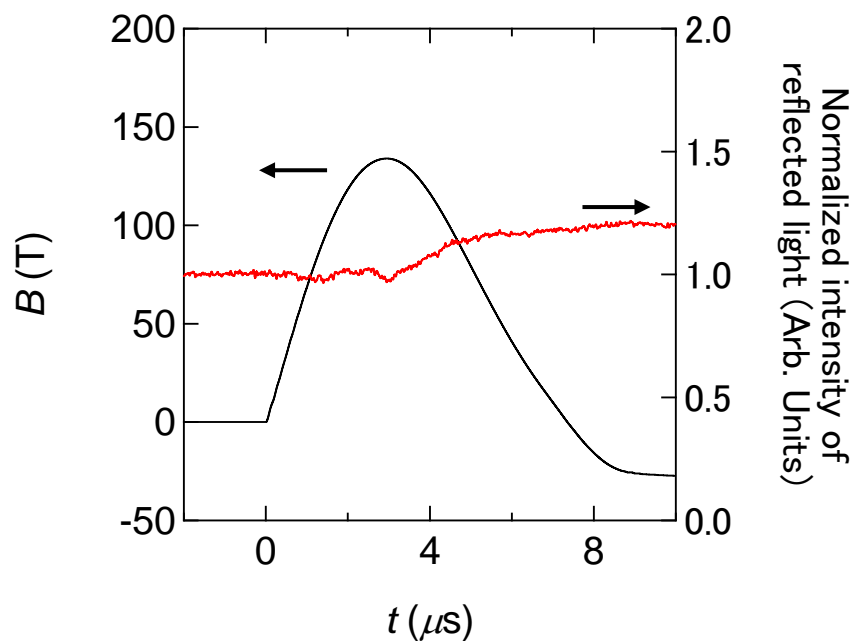


図 4.13 固体酸素に印加した磁場の強さと FBG からの反射光強度 (25 K)

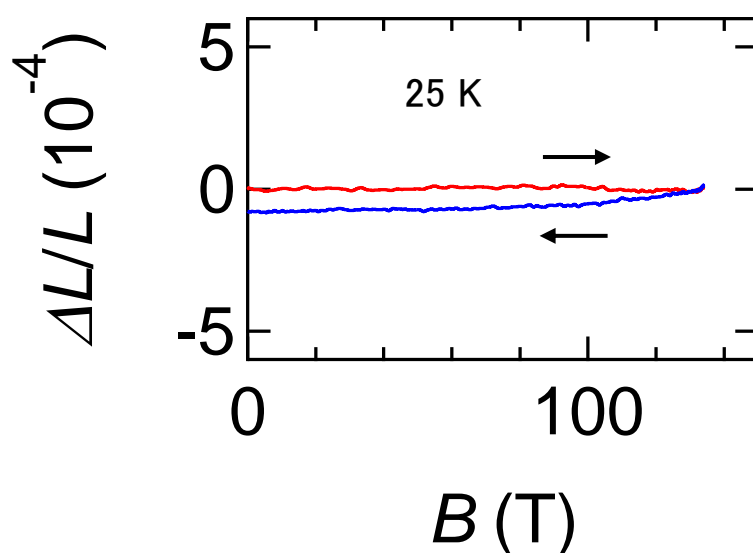


図 4.14 固体酸素の磁歪の磁場変化 (25 K)

図 4.15 は 34 K の固体酸素に印加した磁場の強さ（黒）と FBG からの反射光強度（赤）である。図 4.16 は図 4.15 を元に作成した磁歪の磁場変化のグラフであり、青の曲線が磁場のアップスイープ、赤の曲線がダウンスイープである。

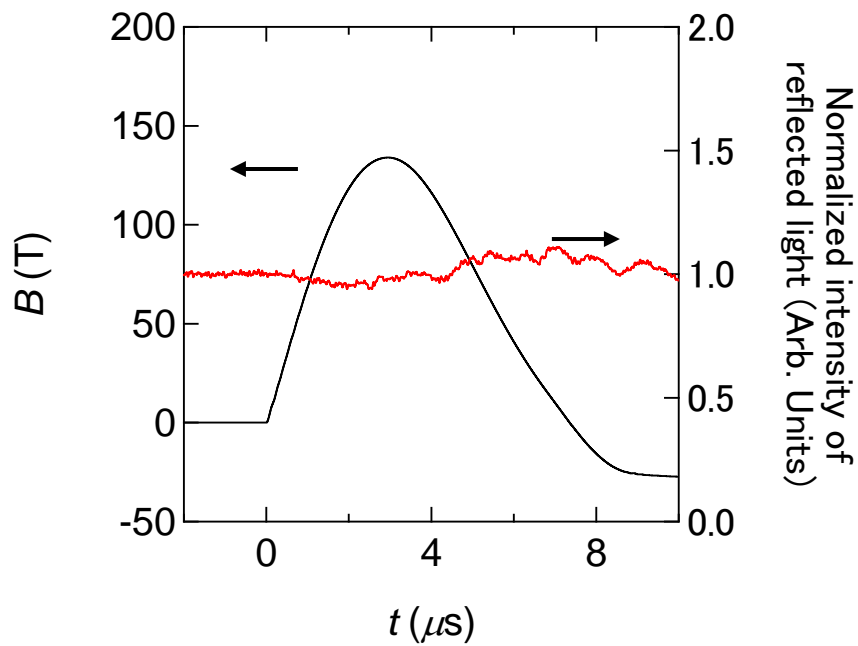


図 4.15 固体酸素に印加した磁場の強さと FBG からの反射光強度 (34 K)

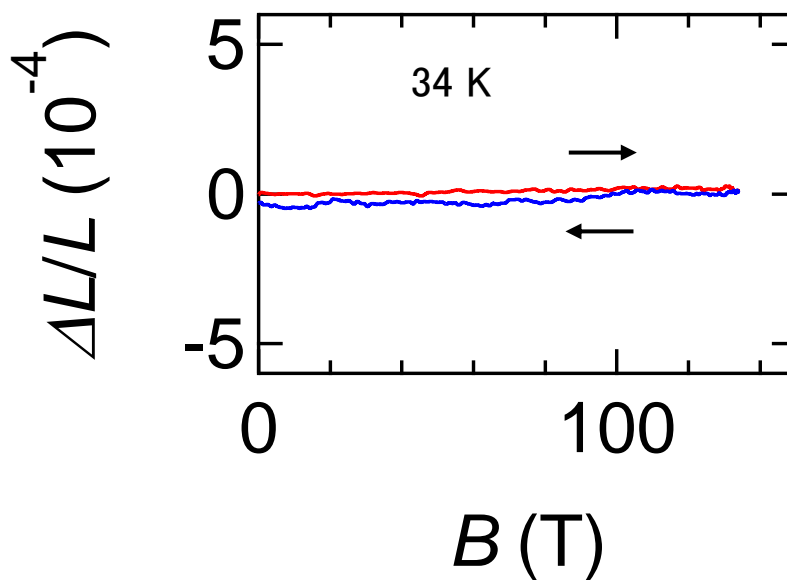


図 4.16 固体酸素の磁歪の磁場変化 (34 K)

第5章 考察

5.1 α - θ 相転移の磁歪計測

先行研究 [4]で行われた固体酸素 α - θ , β - θ 相転移における磁化測定の結果を図 5.1 に示す。これによると固体酸素 α 相に磁場を印加した際、120 T 付近で急激な磁化の上昇が見られる。これは α - θ 相転移を観測したものである。本研究で行った実験結果である図 4.2 においても 120 T 付近で急激な磁歪の変化が見られた。このことから FBG を用いた固体酸素の超強磁場中磁歪計測の結果により、 α - θ 相転移に起因する格子の歪みを初めて観測することができたと考えられる。

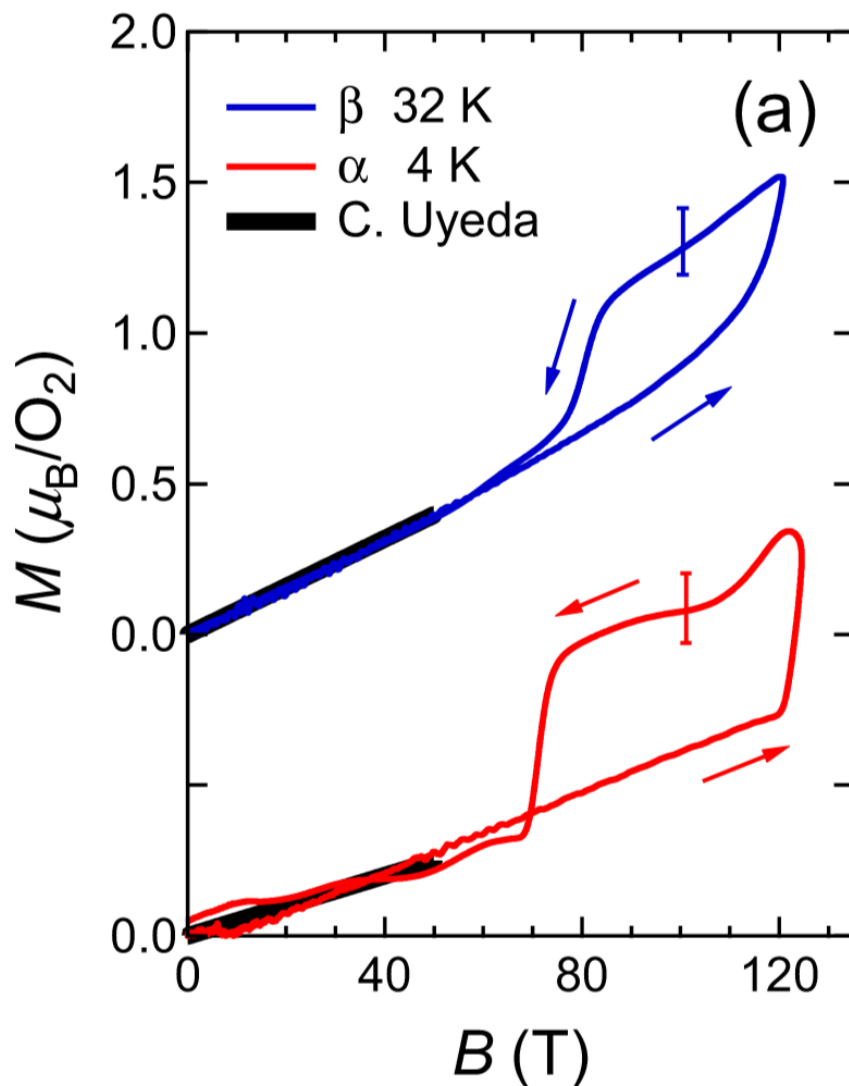


図 5.1 固体酸素の α - θ , β - θ 相転移における磁化測定結果 [4]

固体酸素の α - β 構造相転移付近で FBG とサンプルの接着が悪くなる可能性があることが先行研究 [19]の温度依存性磁歪測定によって示唆されている。本実験結果においても固体酸

素の磁歪の磁場変化を表す図 4.2, 図 4.4, 図 4.6, 図 4.8, 図 4.10, 図 4.12 を見ると、ダウンスweepはアップスweepと比べてより不規則な変化をしている。これは急峻な α - θ 相転移のために接着状態が不安定になり、ダウンスweep過程では正しく計測できないためであると考えられる。そこでこの節では主にアップスweepのデータを用いて考察を行う。

5.1.1 転移磁場の最大発生磁場依存性

先行研究 [3]で行われた、固体酸素 α - θ 相転移における磁化測定の結果を図 5.2 に示す。透過光強度が急激に大きくなる矢印で示された場所で相転移は始まるため、この磁場を本論文では転移磁場 B_c と定義する。これによると、転移磁場 B_c は一巻きコイル法によって発生した磁場の最大値（最大発生磁場）に依存している。この項では、FBGを用いた磁歪計測実験においても同様に転移磁場の最大発生磁場依存性が見られるのかを確認する。

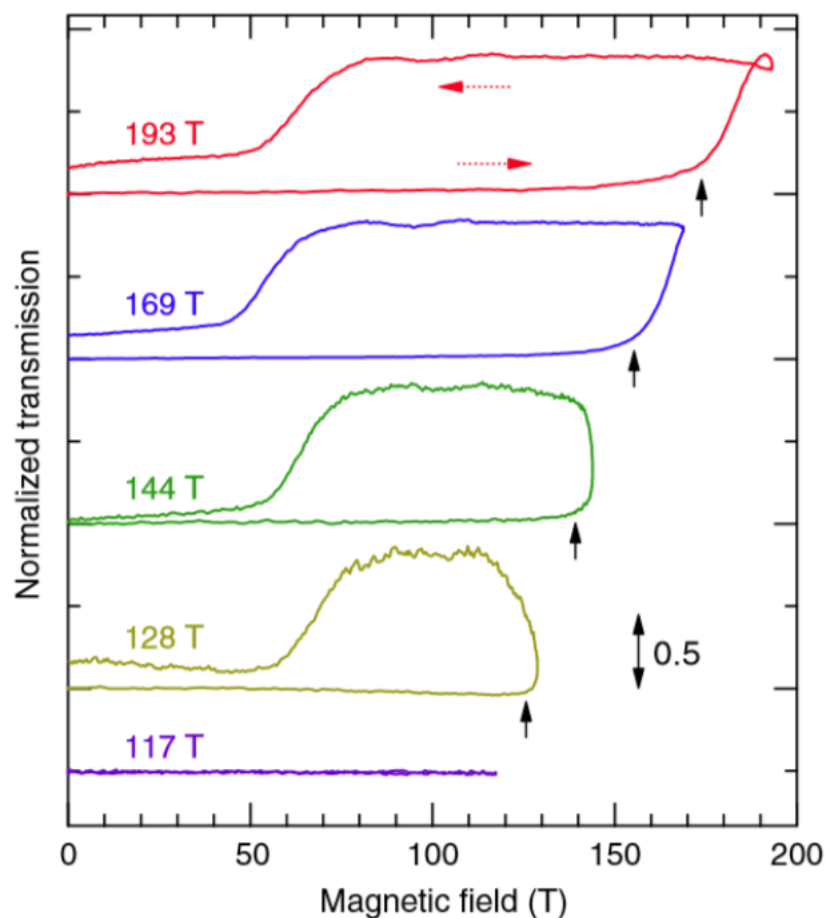


図 5.2 透過光強度の最大発生磁場依存性 [3]

まず、図 4.2, 図 4.4, 図 4.6, 図 4.8, 図 4.10, 図 4.12 の中からアップスweepのみを抜き出し、温度と最大発生磁場を明記したものを図 5.3 に示す。

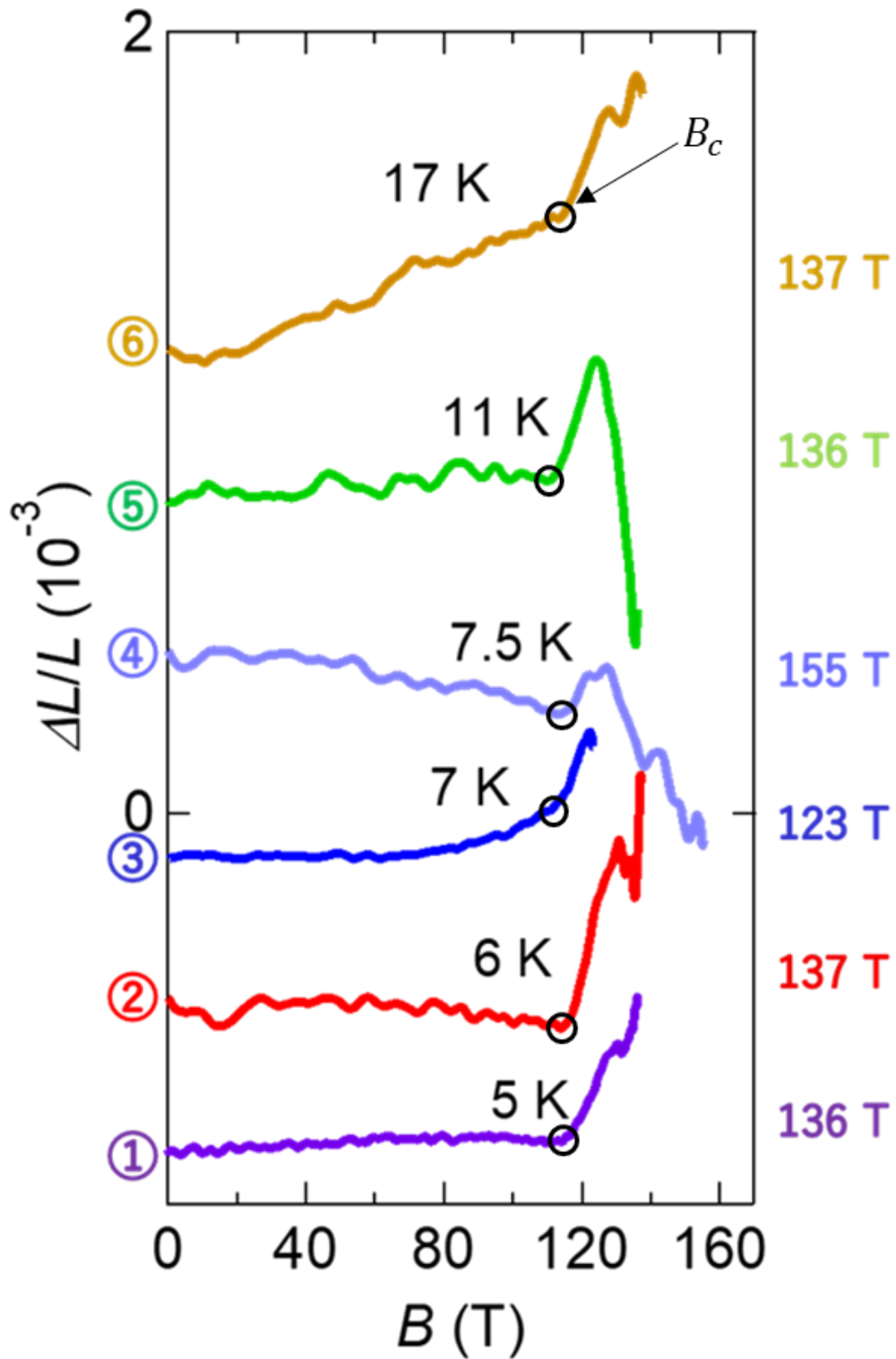


図 5.3 固体酸素 α - θ 相転移における磁歪のアップスイープ

各グラフを見ると、黒い円で囲った点で急激に磁歪が大きくなっていることがわかる。この点を転移磁場 B_c 、最大発生磁場を B_{max} とすると表 1 を得る。また、この表をもとに転移磁場の最大発生磁場依存性のグラフを作成すると図 5.4 を得る。

	①	②	③	④	⑤	⑥
B_{max} (T)	136	137	123	155	136	137
B_c (T)	113	114	115	115	110	112

表 1 固体酸素に印加した最大発生磁場と磁歪計測で決めた転移磁場の値

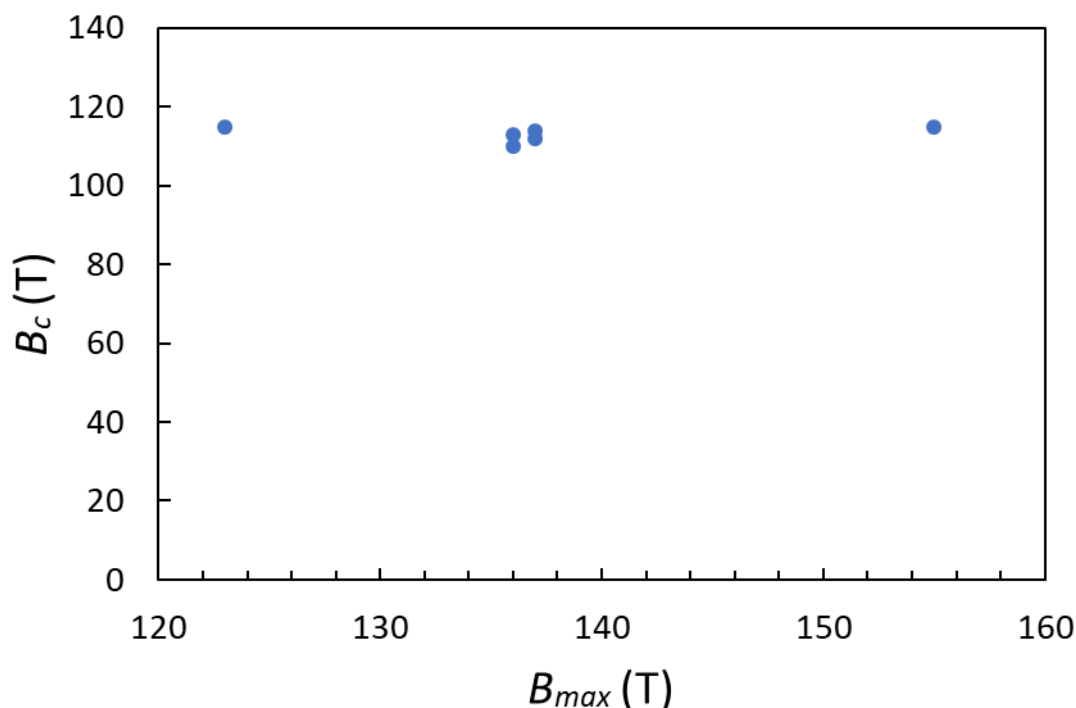


図 5.4 磁歪計測で決めた転移磁場の最大発生磁場依存性

これにより、磁歪計測で決めた転移磁場 B_c は最大発生磁場 B_{max} に依らない結果となった。この結果は、報告にある透過光強度測定による結果と整合していない (図 5.2, [3])。この理由として以下を考察した。

FBG による磁歪計測では格子の伸び縮みをダイレクトに観測するため、相転移の開始と同時に結晶構造が変化し始めるとしたら一律して 110~115 T 付近で相転移が開始していると考えられる。また、透過光強度測定では相転移開始後ある程度結晶が揃っていき立方晶になって初めて透過光強度が大きくなるものと考えられる。

一方で磁化測定における最大発生磁場依存性の報告 [20]によれば、透過光強度測定ほどの大きな依存性は無く、~120 T から転移が始まる (図 5.5)。ここからパルス磁場中の変化は格子→磁化→光学吸収の順に変化が起これると考えられる。

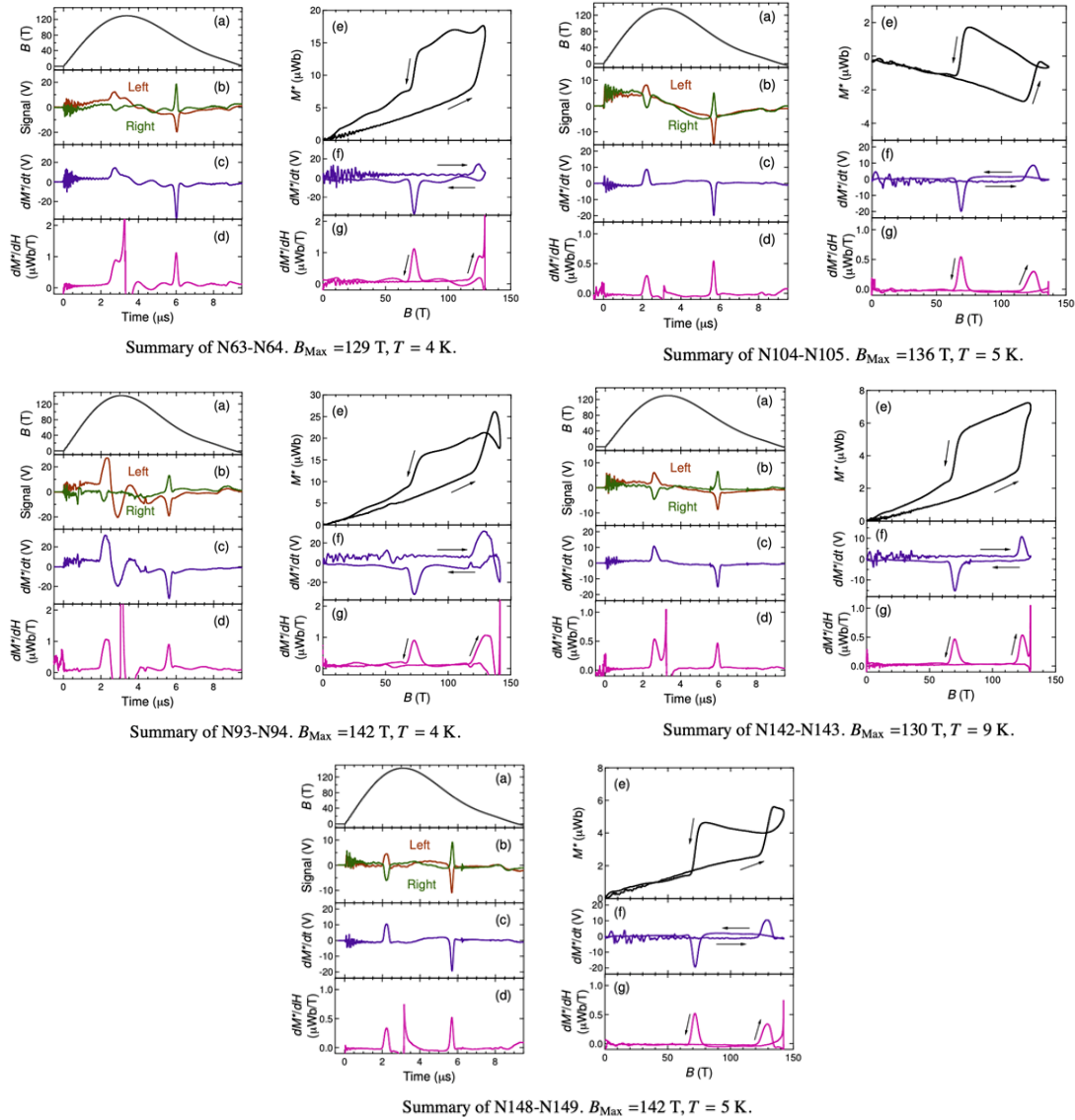


図 5.5 磁化の最大発生磁場依存性 [20]

5.1.2 転移磁場の温度依存性

ここでは温度依存性について考察する。図 5.3 の転移磁場と温度の値を表 2 に、転移磁場の温度依存性を図 5.6 に示す。

	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫
$T(\text{K})$	5	6	7	7.5	11	17
$B_c(\text{T})$	113	114	115	115	110	112

表 2 固体酸素の温度と転移磁場

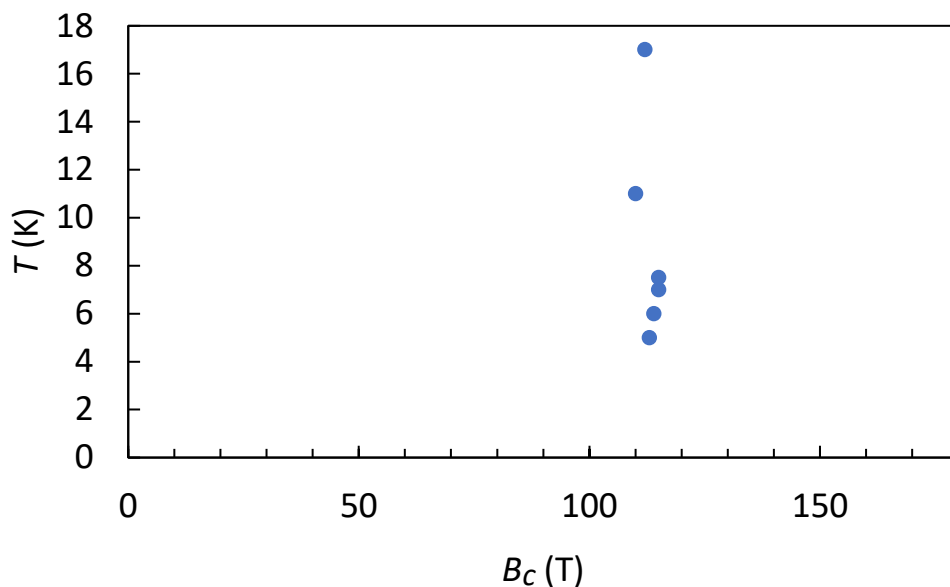


図 5.6 転移磁場と温度の関係

これにより転移磁場は温度に依存しないことが分かった。これは先行研究 [21]の磁化および透過光強度測定の結果ともよく整合している (図 5.7)。図中の円のマークが磁化測定、三角のマークが透過光強度測定によって得られた結果である。

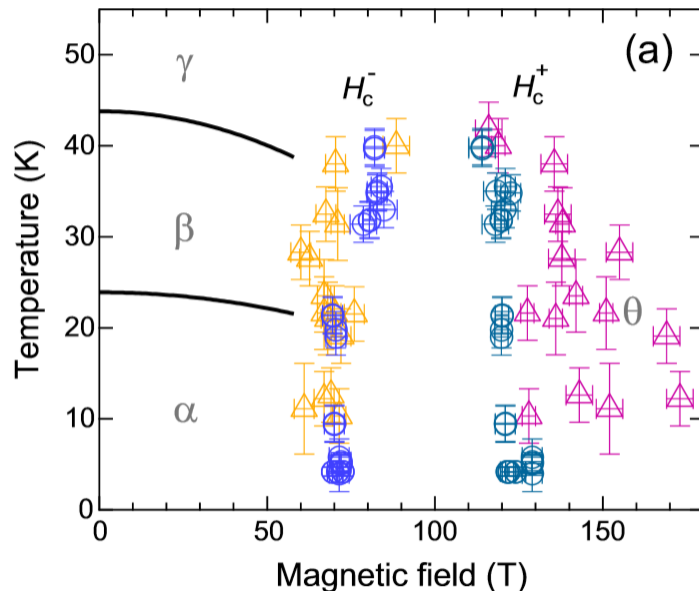


図 5.7 磁化測定と透過光強度測定から得られた磁場-温度相図 [21]

温度が上がっても、相境界が傾きをもたないことは、クラジウス・クラペイロンの式によれば

$$dB_c \Delta M = dT_c \Delta S$$

$$\Leftrightarrow dB_c/dT_c = \Delta S/\Delta M \rightarrow 0$$

と表現できる。これより ΔM が有限であることから $\Delta S \sim 0$ となる。つまり α - θ 相転移ではエントロピー変化はほぼなく、 θ 相は α 相と同程度のエントロピーを持った、秩序相であることを示唆している。 α 相は monoclinic の結晶構造をもち、スピンは全てネールオーダーしている。 θ 相の結晶構造はここからは特定されないが、スピンは全て強制強磁性状態にあり、エントロピーは死んでいると考えられる。

5.2 β - θ 相転移の磁歪計測

α 相と β 相はほとんど同じような構造をしているため、 β - θ 相転移における磁歪測定を行えば図 4.2 と同様のグラフを得ることができるはずである。しかし図 4.14, 図 4.16 を見ると β - θ 相転移は観測できなかった。図 5.8 は過去に行った定常磁場中の固体酸素の磁歪計測の FBG シグナルである。この実験でも α 相は FBG に固着し、 β 相はしていないように見えた。以上のことから β 相は α 相と比べて柔らかい相である可能性がある。この原因として、 β 相は三角格子を形成しているため、磁気フラストレーションが格子に影響を及ぼしているのではないかと考えられる。これまでに固体酸素 α 相と β 相で機械的な応答速度に差があるという報告はされておらず、思いがけない発見となった。

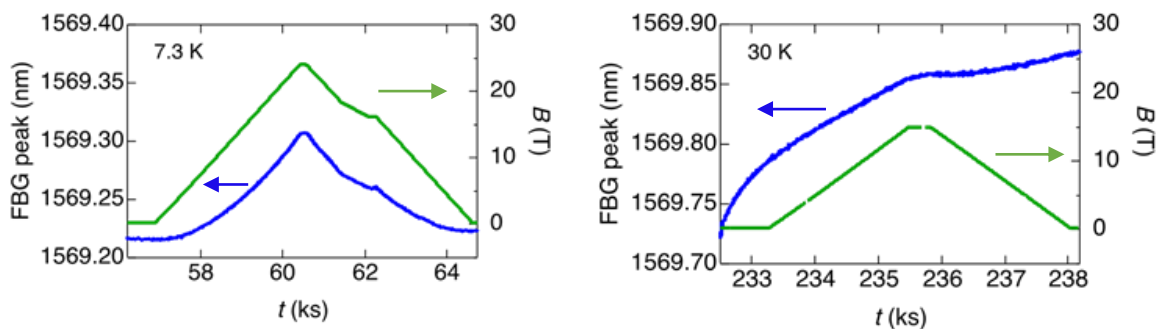


図 5.8 定常磁場中の FBG シグナル (左) α 相 (右) β 相

第6章 結論

本研究では、FBG を用いた固体酸素の歪みの測定を初めて 100 T を超える超強磁場中で成功させた。この結果から α - θ 相転移は構造相転移であるということが示唆される。また、 β - θ 相転移は観測できなかったが、 β 相が α 相と比べて柔らかい相である可能性を見出したと考えている。

これまでの研究で α - θ 相転移において、磁化のジャンプと透過光強度の変化が起こることがわかっていた。ここから α - θ 相転移は monoclinic から cubic への結晶対称性の変化を伴う構造相転移であると予見されていた。しかしこの直接的証拠は無く、 θ 相の物性に関しては予測的な知見しかなかった。

本研究では、 α - θ 相転移にともなって磁場方向に伸びることが発見された。この点のみから結晶構造の対称性が変化したと結論づけることはできないが、そのアイデアと整合する結果であるといえる。 θ 相ではスピンの強制強磁性状態に配列しており、このスピン配列における交換相互作用エネルギーの最安定化を図るために結晶構造が変化したと考えられる。 α 相において酸素分子はコリニアに配列しており、反強磁性的交換相互作用が最大化する分子配置をとっている。一方で θ 相では反強磁性的交換相互作用を押さえ、強磁性的交換相互作用を最大化するために分子が互いにクロスする配置をとっていると考えられる。このようにローカルな分子配置が大きく変化することに伴って、正の磁歪が観測されたと考えられる。

本研究では縦磁歪の計測を行った。今後の研究の可能性として、より曲げ性能の大きなファイバを利用することで横磁歪を計測することが考えられる。これにより、相転移における体積変化と歪みを区別して観測することができるようになる。しかし θ 相のモル体積が α 相に比して大きいのは自明で無いため、得られた結果には考察が必要である。

結晶の対称性を完全に決定するためには X 線回折実験が必要である。このような実験は X 線自由電子レーザー施設 SACLA とそこに持ち込める可搬型シングルターンコイルが構築できれば可能になると考えられる。現在研究室ではそのような計画が進行中であり、将来的には θ 相の構造解析も不可能ではないかも知れない。

FBG による磁歪計測によって α - θ 相転移が検出されたのに比して、 β - θ 相転移には全く検出されなかったことも興味深い。磁化、透過光強度測定では α - θ 相転移とあまり変わらずに β - θ 相転移が測定されていたことと対称的である。これは β 相における FBG への接着性に問題があると考えられる。 β 相は α 相に比して高い対称性である rhombohedral の結晶構造をもち、この 3 角格子に配列したスピンは幾何学的フラストレーションのため長距離秩序化が抑制された状態にある。このようなスピンと格子の不安定な状態のために β 相では FBG に接着できない状態にあると考えられる。しかし θ 相は接着可能であると考えられるため、依然として β - θ 相転移が観測される可能性はあるはずである。現実的にこれが観測されないことは、現時点では非自明である。

参照文献

- [1] I. N. Goncharenko, O. L. Makarova and L. Ulivi, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 055502, 2004.
- [2] Y. A. Freiman and J. H. Jodl, *Physics Reports*, vol. 401, pp. 1-228, 2004.
- [3] T. Nomura, Y. H. Matsuda, S. Takeyama, A. Matsuo, K. Kindo, J. L. Her and T. C. Kobayashi, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 247201, p. 112, 2014.
- [4] T. Nomura, Y. H. Matsuda, S. Takeyama, A. Matsuo, K. Kindo and T. C. Kobayashi, *Phys. Rev. B*, vol. 92, p. 064109, 2015.
- [5] T. Nomura, Y. H. Matsuda, S. Takeyama and T. C. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 85, p. 094601, 2016.
- [6] S. Kasamatsu, T. Kato , O. Sugino, *Phy. Rev. B*, 第 卷 95, p. 235120, 2017.
- [7] K. Katsumata, S. Kimura, U. Staub, Y. Narumi, Y. Tanaka, S. Shimomura, T. Nakamura, S. W. Lovesey, T. Ishikawa , H. Kitamura, *J. Phys.: Condens. Matter*, 第 卷 17, p. L235, 2005.
- [8] A. Ikeda, T. Nomura, Y. H. Matsuda, S. Tani, Y. Kobayashi, H. Watanabe and K. Sato, "High-speed 100 MHz strain monitor using fiber Bragg grating and optical filter for magnetostriction measurements under ultrahigh magnetic fields," *Rev. Sci. Instrum.*, no. 88, p. 083906, 2017.
- [9] H. Katzke , P. Toledano, *Phys. Rev. B*, 第 卷 79, p. 140101, 2009.
- [10] F. Fernandez-Alonso, F. J. Bermejo, I. Bustinduy, M. A. Adams and J. W. Taylor, *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 104303, 2008.
- [11] C. Uyeda, K. Sugiyama , M. Date, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 第 卷 54, pp. 1107-1115, 1985.
- [12] A. F. Prikhotko, Y. G. Pikus , L. I. Shanskii, *Opt. Spectrosc.*, 第 卷 54 (3) , pp. 470-475, 1983.
- [13] P. W. Stephans , C. F. Majkrzak, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 第 卷 33, pp. 1-13, 1986.
- [14] 三田航平, 東京大学大学院新領域創成科学研究科, 修士論文 (2019).
- [15] 都築崇, 東京大学大学院新領域創成科学研究科, 修士論文 (2018).
- [16] 三浦登, 「強磁場の発生と応用」, 共立出版 (2008).
- [17] 三浦登, 毛利信男 , 重川秀実, 「極限実験技術」, 朝倉書店 (2003).
- [18] M. Jaime, R. Daou, S. A. Crooker, F. Weickert, A. Uchida, A. E. Feiguim, C. D. Batista, H. A. Dabkowska and B. D. Gaulin, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol.

109, p. 12404, 2012.

[19] 清水歩実, 東京大学大学院新領域創成科学研究科, 修士論文 (2018).

[20] 野村肇宏, 東京大学大学院新領域創成科学研究科, 博士論文 (2016).

[21] H. Tsuda and J. R. Lee, *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, p. 1353, 2007.

謝辞

本研究を行うにあたり、多くの方々にお世話になりました。この場をお借りして心より感謝を申し上げます。

指導教員の松田康弘准教授には大変感謝しております。研究面では素晴らしい環境と研究テーマを頂き、日々手厚くご指導をして頂きました。また、私には就職活動を終えてから数か月間、精神的に憂鬱となり大学に足を運べなくなった時期がありました。本来であれば長期間無断で欠席するような学生は見捨てられて然るべきだと思いますが、松田准教授は私に何度も何度も連絡をして下さり、いつまでも心配してくださいました。他の研究室に入っていたら、私は今頃このようにして修士論文を執筆できていなかったと思います。本当にありがとうございました。

池田暁彦助教は自身の研究テーマが私の研究テーマと近かったこともあり、実験の際には付きっきりでご指導していただきました。私は覚えが悪くご迷惑をお掛けしてばかりで申し訳ない気持ちでいっぱいですが、感謝でいっぱいです。また、池田助教は実験に限らず様々な雑学的知識とハイセンスなユーモアを持っており、日々雑談をされていてとても楽しく学ぶことが多かったです。本当にありがとうございました。

中村大補助教授は常に研究に対して真摯に取り組んでおり、その姿勢から多くのことを学ばせていただきました。研究室内ですれ違った際にはいつも励ましの言葉を頂き励みになりました。感謝いたします。

野村肇宏助教は松田康弘研究室出身であり、超強磁場領域における固体酸素の研究のパイオニア的存在です。固体酸素の修士論文、博士論文、学術論文はどれも完成度が高く、何度も参考にさせていただきました。あらためて感謝申し上げます。

技術専門職員の澤部博信さんは破壊型パルス強磁場施設の実験装置についてご指導を頂きました。また、日頃から気さくに声をかけて頂き楽しく過ごすことができました。ありがとうございました。

秘書の河野智恵美さん、大島香織さん、大野亜沙子さん、杉本裕子さんには事務の手続き等でお世話になりました。特に杉本さんにはメールの返信を怠りすぎて度重なるご迷惑をおかけしましたが、いつでも優しく接してくれました。大変感謝しております。

松田康弘研究室の野村和哉さん、秋元昂さん、周旭光さん、三田航平さん、柿田頼輝、セプチャン・フィルザさん、鈴木悠太くん、中村健志くん、王瑾博くん、彭詩悦さん、嶽山研究室の巖正輝さん、下起敬史さん、青木孝晶さんにも研究室生活の中でお世話になりました。深くお礼を申し上げます。

最後に、25年間私を支え続けてくれた両親への感謝の言葉をもって結びの言葉とさせていただきます。