

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23740271

研究課題名(和文) 酸素の温度圧力相図の熱力学的解明

研究課題名(英文) Thermodynamical investigation of pressure-temperature phase diagram of oxygen

研究代表者

三宅 厚志 (Miyake, Atsushi)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：10397763

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：固体酸素は単純な等核2原子分子で唯一磁気的自由度を持ち、圧力、温度によって多彩な磁性、結晶構造を示す。主に光学的な実験から圧力-温度相図が提案されてきたが、統一見解は得られていない。本研究では相境界を熱力学的に明らかにすることを目指した。圧力下比熱、磁気測定の開発を行い、室温以下、5 GPa付近までの固体酸素の相図を熱力学的に解明し、今までに報告のない新しい固体相の存在を示唆する結果を得た。

研究成果の概要(英文)：Solid oxygen is the only simple homonuclear diatomic molecule having a magnetic degree of freedom, and shows various magnetisms and crystal structures as a function of temperature and pressure. Although there are several suggestions of pressure-temperature phase diagram through mainly optical experiments, the diagram is still controversial. In this research project, we have tried to determine the phase boundary of solid oxygen thermodynamically. We have established the diagram of solid oxygen up to 5 GPa and below room temperature via thermodynamic quantities, such as specific heat and magnetic susceptibility under pressures, developed in this project, and discovered a possible new solid phase.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：固体酸素 圧力-温度相図 交流比熱測定 共振周波数測定

## 1. 研究開始当初の背景

酸素分子は酸素原子 2 つから成る最も単純な分子である等核 2 原子分子で、スピン角運動量  $S=1$  の磁気的自由度を持つ。軌道角運動量は 0 であるため、分子軸とスピン間相互作用が物性を支配している。そのために、圧力、温度などのパラメータにより、多様な磁気、結晶構造をとる。固体酸素は常圧下では低温から  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  相と 3 つの固相を取る事が知られている。高圧力発生技術の進歩により、加圧に伴い  $\delta$ 、 $\epsilon$ 、 $\zeta$  相へと相転移をする事が見いだされた。約 90 GPa 以上で現れる  $\zeta$  相は金属状態であり、さらには低温で超伝導となる。また、 $\epsilon$  相は 10 GPa 以上から  $\zeta$  相へ至るまで安定である。このように酸素分子は多様な磁性、結晶構造を持つ事から高圧、磁性の分野から注目され、現在でも活発に研究がされている。

固体酸素の物性を理解するためには、正確な相図の情報が不可欠である。現在まで圧力下では主に X 線回折、ラマン散乱等の光学測定による研究が行われてきた。しかし、測定手法によって異なる相図が提案されていて、統一見解は得られていない。相図を決定するためには熱力学量の測定が不可欠であるが、実験的な困難さから圧力下での熱力学量の測定は約 1 GPa 以下の磁化測定の報告があるのみである。

本研究では、ダイヤモンドアンビルセルを用いた比熱、磁気測定など、各種熱力学量測定法の開発を行い、固体酸素の圧力-温度相図を熱力学的に決定する事を目指す。

## 2. 研究の目的

申請者が用いるダイヤモンドアンビルセルは高い圧力発生が可能である反面、その試料空間が非常に小さくて、測定できる物理量は限られているために多様な測定手法の開発は非常に重要である。固体試料を対象として行ってきた高圧力下交流比熱測定を液体試料へと拡張し、さらに高圧力下での磁気測定法の開発を行う。これらの手法により、固体酸素の圧力-温度相図を熱力学的に明らかにする。特に 10 GPa 以下で統一見解が得られていない相境界を解明する。さらには強磁場と組み合わせた複合極限環境下への拡張を目指す。

## 3. 研究の方法

本研究遂行のためには下記の装置、測定手法の開発が要となる。

## (1) 固体酸素の試料封入技術の確立

酸素分子は常温、常圧下では気体であり、90 K 以下で液体となる。そのため、液体窒素で気体酸素を冷却し、液体酸素にする。その中に圧力セルを入れ、試料空間中に液体酸素を満たした上で加圧し、酸素試料を封入する。既

存の装置と組み合わせ、気体酸素のハンドリング系の構築、クライオスタットの改良を行う。酸素は助燃性であるため、安全面に配慮した。

## (2) 固体酸素の交流比熱測定

比熱測定は交流法で行う。ある試料の圧力下交流比熱測定を行った際に試料に加えて周りを覆っている圧力媒体の液体-固体 (ガラス) 相転移の観測に成功した。同様の方法で酸素の圧力下交流比熱測定を行う事を着想した。この手法では比熱の絶対値の測定は困難であるが、相転移に伴う異常を明確に捉えることが出来、かつ温度を連続的に制御可能であるため、感度よく相転移点を決定する事が出来る。

交流比熱測定のためにはヒーター、温度計が必要である。通常の固体試料の場合には試料自身にそれらを取付ける事で測定可能である。今回は相転移を示さない金属片にヒーター、温度計を取付ける。酸素で満たされた圧力室中に金属片を入れ、周りの酸素の比熱を間接的に測定する。金属片として室温以下、高圧力下で、酸化、相転移を示さない白金試料を選択した。試料にヒーターとして金線 2 本、温度計として熱電対 1 組をスポット溶接により取り付け、DAC の試料室内へ配置する。液体酸素中で DAC を加圧する事で酸素を封入する。

## (3) 固体酸素の磁気測定

LCR タンク回路とトンネルダイオードを組み合わせて発振させ、その共振周波数測定から磁化測定を行う。共振周波数  $f_0$  はタンク回路を構成するインダクタンス  $L$  とキャパシタンス  $C$  から  $f_0 \sim (LC)^{-1/2}$  の関係がある。回路内のコイル中に試料を入れ、磁化率に比例する  $L$  の変化が  $f_0$  の変化に現れる。通常の磁化率測定と異なり、測定感度はコイルの巻数によらない所が特徴であり、微小な圧力室中の数巻程度のコイルで測定可能である。

## 4. 研究成果

## (1) 酸素の封入技術の確立

光学窓付き金属デュワー内に DAC を取付けた窓付きクライオスタットを入れる。デュワーに液体窒素を満たし、クライオスタット中に酸素を入れて液化する。液体酸素中で DAC をクランプする。クライオスタットに酸素を導入するための簡便なハンドリングシステム、インジウムでシールできる光学窓付きクライオスタットを作成した。

金属ガスケットに穴を開け、試料空間として使用する。交流比熱測定ではガスケットを電氣的に絶縁する必要がある。本研究ではアルミナ粉末にエポキシ系接着剤を混ぜて固めた物を絶縁に用いた。そのため、加圧により絶縁物が試料空間にはみでてくる変形が顕著で 5 GPa までの測定になった。高圧力発生に

耐える絶縁ガasketの開発が課題として残った。

この装置を用いる事で、静水圧性のよい希ガスを圧力媒体として使用する事が可能となった。

### (2) 固体酸素の交流比熱測定

固体酸素の交流比熱測定の結果を図1に示す。 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、液相間の相転移に伴う比熱異常が明確に見てとれる。光学測定などに比べて、温度を連続的に変化して測定を行うので、転移温度をより正確に測定できる。しかし、圧力が温度変化と共に急激に変化する事が問題となった。例えば、図1中に示したように室温で1 GPa だった圧力が低温では常圧 (AP: ambient pressure) になる。圧力セルを構成する部品の材料によって熱膨張が異なるために定荷重でない限り、圧力は温度と共に変化するの一般的なものであるが、通常の液体圧力媒体を使用した場合に比べても変化は大きい。これは酸素の大きな熱膨張による。常圧下では $\gamma$ - $\beta$ 相転移に伴い体積が5%変化する事が報告されており、試料空間(体積)は一定であるため、圧力が変化したと考えられる。そのために、一次相転移で観測される温度履歴の有無については圧力の履歴のために評価はできない。加圧に伴い相転移温度は高くなる。さらに、 $\gamma$ 相内で今まで報告されていない相の存在を示唆する比熱異常を観測した。

本研究では5 GPa までの測定に成功した。申請者の知る限りこの圧力下での酸素の比熱測定は世界で初めての結果である。アジア高圧力会議で口頭発表を行った際には、実験技術、精度の高さについて高評価を得た。この技術は固体に加えて、液体試料の圧力下比熱測定が可能であり、多様な物質系への高い拡張性を有している。例えば、希土類金属間化合物、マルチフェロイック物質にもこの手法を適用し、圧力誘起磁性-非磁性相転移の観測などの成果を得た。

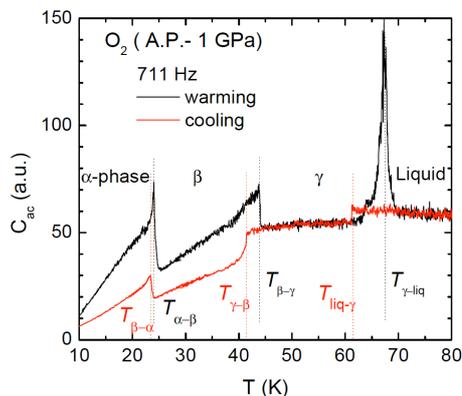


図1. 固体酸素における高圧力下交流比熱の温度依存性

### (3) 固体酸素の磁気測定

ガasket周りに磁場モジュレーションコイルを巻き、試料室内にピックアップコイルを入れる事で交流磁化率測定を試みたが、十

分な感度を得る事は出来なかった。適切なコイルの選択が課題である。

そこで、ピックアップコイルを LCR 共振回路の L として使用し、コイル内の試料の磁化率に比例するインダクタンスの変化を捉える事により磁気測定を行い、 $\alpha$ - $\beta$  相転移の変化を明確に捉える事に成功した。

この手法を適用する事で、金属試料の場合は表面インピーダンスの変化が共振周波数に現れる。このことを利用して、単結晶試料を用いて、量子振動測定の観測が可能である。

### (4) 固体酸素の圧力-温度相図

図2. に本研究で得られた圧力-温度相図を示す。各シンボル点が比熱、共振周波数から決定された熱力学的相境界点であり、点線で示した過去の報告と良い一致を示している。今回の実験では過去に報告されていた $\alpha$ 、 $\beta$ 相内での相転移は確認されなかった。白抜きで示したのが新たに発見した相境界で $\gamma$ 相内の非常に狭い範囲に存在する。この相の結晶構造、磁性などの詳細を明らかにすることが今後の課題である。今回の測定範囲では圧力誘起相である $\delta$ 、 $\epsilon$ 相まで届かなかった。

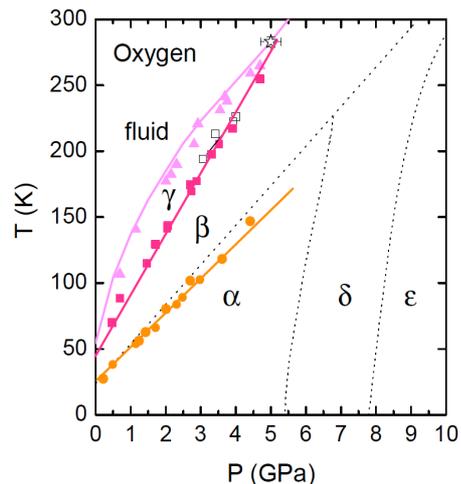


図2. 固体酸素の圧力-温度相図

### (5) パルス強磁場下への応用

最終年度に強磁場グループに異動し、パルス強磁場下での測定手法の開発、高圧力と強磁場を組み合わせた複合極限環境の開発を行った。(3) の手法で測定される共振周波数は数-数十 MHz であるために、数十ミリ秒と発生時間の短いパルス磁場中での磁気測定、量子振動測定も可能である。実際に金属間化合物においてパルス強磁場中での量子振動測定に成功した。さらにはダイヤモンドアンビルセルを組み合わせた複合極限環境下でフェルミオロジー、磁性の研究に発展しつつある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 16 件)

1. “Valence ordering in the intermediate-valence magnet YbPd” R. Takahashi, T. Honda, A. Miyake, T. Kagayama, K. Shimizu, T. Ebihara, T. Kimura, Y. Wakabayashi, Phys. Rev. B **88** (2013) 054109-1-7. (査読有り) (10.1103/PhysRevB.88.054109)
2. “Interplay between Charge and Magnetic Orderings in YbPd” A. Miyake, K. Kasano, T. Kagayama, K. Shimizu, R. Takahashi, Y. Wakabayashi, T. Kimura, T. Ebihara, J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 084706-1-6. (査読有り) (<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.82.084706>)
3. “Pressure effects on the magnetoelectric properties of a multiferroic triangular-lattice antiferromagnet  $\text{CuCrO}_2$ ” T. Aoyama, A. Miyake, T. Kagayama, K. Shimizu, T. Kimura, Phys. Rev. B **87** (2013) 094401-1-5. (査読有り) (10.1103/PhysRevB.87.094401)
4. “Development of the Valence Fluctuation in the Nearly Divalent Compound  $\text{YbCu}_2\text{Ge}_2$  under High Pressure” A. Miyake, F. Honda, R. Settai, K. Shimizu, Y. Onuki, J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) SB054-1-5. (査読有り) (10.1143/JPSJS.81SB.SB054)

[学会発表] (計 23 件)

1. 三宅厚志 他、「パルス強磁場・高圧力下における量子振動測定法の開発 II」日本物理学会第 69 回年次大会、2014 年 3 月 28 日、東海大学湘南キャンパス
2. 青山拓也, 永井正也, 三宅厚志 他、「固体酸素における反転対称性の破れの検証」日本物理学会第 69 回年次大会、2014 年 3 月 27 日、東海大学湘南キャンパス
3. 三宅厚志 他、「パルス強磁場・ダイヤモンドアンビルセルを用いた強磁場・高圧力下物性測定法の開発」第 54 回高圧討論会、2013 年 11 月 15 日、朱鷺メッセ新潟コンベンションセンター
4. 三宅厚志 他、「酸素の圧力温度相図」日本物理学会第 68 回年次大会、2013 年 3 月 26 日、広島大学
5. 三宅厚志 他、“The Novel Phase diagram of YbPd” Japan-French Colloquium on Correlated Electron Systems “Colloquium

in honor of Prof. Kazumasa Miyake”, 2012 年 9 月 5 日、ラウエーランジュバン研究所 (フランス、グルノーブル)

6. 三宅厚志 他、“Thermodynamic Phase Diagram of Solid Oxygen” Asian Conference on High Pressure Research 6 & IFHPS, 2012 年 8 月 10 日、中国科学院 (中国、北京)

7. 三宅厚志 他、“Pressure Effect on  $\text{PrOs}_4\text{P}_{12}$ ” From Blue Pigment to Green Energy (Workshop on Skutterudite), 2011 年 9 月 6 日, Tyrifjord Hotel, (スウェーデン、ノルウェー)

[その他]

ホームページ

<http://tokunaga.issp.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三宅 厚志 (Miyake Atsushi)  
東京大学・物性研究所・助教

研究者番号 : 10397763

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし