

強磁場における物質の挙動と新素材の創製

本河光博 東北大学金属材料研究所 教授

1. はじめに

磁性体以外の物質に対する磁場効果は古くから知られてはいたが、その効果が小さいためあまり重要視されてこなかった。しかし最近 10T 以上の磁場が比較的簡単に得られるようになり、物質の磁場効果に関連した研究に多くの関心が集まりつつある。そして現在いくつかの大型プロジェクトも走っており今後ますます大きな研究分野として発展する様相を呈している。

我々のチームは、東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センターに設置されている、30T ハイブリッド磁石およびいくつかのヘリウムフリー超伝導磁石を使って以下に示すようにいくつかの基礎研究を行った。またそれに関連する新しい方式の磁石の開発も行った。

磁場効果には、大きく分けて 1)磁気浮上効果と 2)磁場配向効果がある。即ち

$$E = -\frac{1}{2\mu_0} \chi B^2$$

勾配磁場 磁気浮上効果
 $F = -\text{grad } E = \frac{\chi}{\mu_0} B \frac{dB}{dz} > g$

一様磁場 配向効果
 $\Delta E = -\frac{N}{2\mu_0} \Delta\chi B^2 > k_B T$

図1のように、試料の位置が磁場中心の場合は一様磁場がかかり配向効果が得られる。一方試料を中心より上方におくと磁場勾配があり、図に示される力が重力を越えた場合その試料は浮上する。しかしそのためにはかなりの強磁場が必要で、我々はハイブリッド磁石を用いてこの研究を行っている。磁場配向効果についてはヘリウムフリー磁石を用いている。以下にその概要を記す。

図1 磁石の中の試料の位置と効果の関係

2. ハイブリッド磁石による研究

水の磁気浮上から始まり、磁気浮上状態での水の氷結、塩化アンモニウム単結晶の育成、レーザー加熱によるガラスの熔融、パラフィンの熔融とマランゴニ対流の観測等を行った。ここに述べるのは最近の新しい実験である。

蒸発-凝縮プロセスによる微粒子創製方法は、 μm から nm スケールの粒子を形成できることから、新しいナノ材料開発の一つとして興味深い。蒸発-凝縮プロセスは、薄膜形成や結晶成長と同様に磁場の影響を受けると考えられる。我々は、 CO_2 レーザーによる瞬間的加熱を利用して、蒸発-凝縮プロセスによる TeO_2 系、 B_2O_3 系、 SiO_2 系およびフッ化物系ガラスの微粒子形成を強磁場中で試み、形成微粒子の挙動観察とガラス微粒子の形状や化学組成などの分析を行った。

図2は $\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ 系ガラス試料を、それぞれ中心磁場0Tおよび23T(ガラスに作用する磁気力:0.8G)において5秒間蒸発させて観察されたガラス微粒子雲の様子を示している。強磁場下では熱対流が抑制された。純 TeO_2 ガラスでにお

いても熱対流は弱められた。この他、化学組成の異なる B_2O_3 系、 Li_2O-SiO_2 系のガラス系においても同様な対流の抑制が観測された。セル中のガス成分が刻々と変化するため議論は困難であるが、磁気ポテンシャル極小位置にガラス微粒子が留まる傾向にあるようにも考えられる。強磁場下で形成された微粒子には多くの Na が存在した。これは粒子径の減少をもたらした。図3はフッ化物ガラス ($1\%CeF_3 : YF_3-BaF_2-CaF_2-AlF_3$) を同様な手法 (26T; 母材ガラスで 1G) で蒸発させた様子である。形成粒子の殆どは AlF_3 結晶であったが、僅かであるがガラス組成に近い球状微粒子が見られた。ゼロ磁場で作製された微粒子中には、ガラス微粒子の存在は確認されなかった。Ce のために微粒子雲は下方へ流れたが、加熱を継続すると非磁性のガラスと同様に中心付近に粒子雲がとどまった。加熱を弱めると再び下方に流れた。温度上昇による磁化率低下が原因と考えられる。

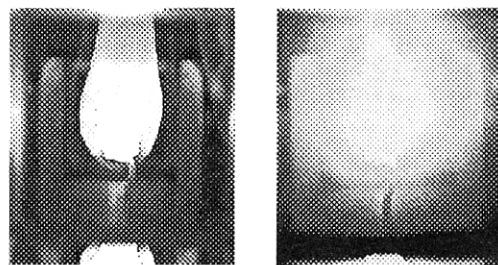


図2 左 0T、右 23T における Na_2O-TeO_2 系ガラス微粒子雲の挙動

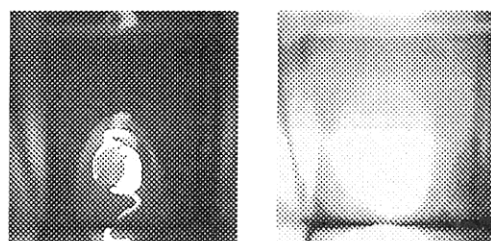


図3 加熱初期[左]および終期[右]の Ce 添加フッ化物ガラスからの微粒子雲の挙動

3. ヘリウムフリー磁石による研究

1) 磁場中 CVD による YBCO 膜の組織制御と機能制御

磁場中化学気相法(CVD)により、膜の配向制御や組織制御を行うことを目的に研究を行った。これまでに多結晶銀基板上に作製した $YBa_2Cu_3O_7$ (YBCO) 膜は磁場配向効果によってその集合組織の配向度が向上する他、粒径が磁場の増加に伴って著しく減少することが分かった。その機構をさらに研究するため、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて組織観察を行った。ゼロ磁場で作製した試料の場合には明確ならせん成長が見られているが、磁場中の方はまったく見られない。これは、磁場の印加によって膜の成長過程が変化していることを示唆している。磁場によって基板表面の原料元素 (あるいはイオン) の移動度が影響されることによって、膜成長機構が変化し、その結果微細組織が変化していると考えられる。

2) 生体材料の結晶化に及ぼす磁場の効果

これまでに、10T の均一磁場中でタンパク質閾所を育成すると、結晶の品質が格段に向上することを、鶏卵白リゾチームおよび PCB 分解酵素 BphC について実証してきた。リゾチーム斜方晶系結晶の場合には、モザイク性が平均で 29% 改善し、その結果、回折分解能も 1.3\AA から 1.13\AA へと向上した。磁場中でタンパク質結晶を育成すると品質が向上する要因としては、1) 結晶中のモザイク構造の磁場配向、2) 水溶液中の対流の抑制 (微小重力環境の御利益と同じ)、3)

タンパク質分子の構造変化、の三つが可能性として現在考えられる。そのうち1) については、磁場中で育成した結晶でも、磁場配向していた結晶の品質は向上し、たまたま磁場配向していなかった結晶の品質は逆に低下することから、その効果を実証されていると考えられる。また、2) の対流の抑制効果については、均一磁場下においても電解質水溶液の対流が磁場によって抑制されることが証明されており、微小重力環境での最大の利点が地上で手軽に磁場を使って得られることがわかっている。3) の磁場による分子構造の変化については、その可能性を示唆するデータは得られてるが、微小な磁気エネルギーでそこまでの構造変化が実際に起こりうるかどうか、現在まだ検討中である。

3) 導電性ポリマーの磁気電解重合と反応制御への応用

次世代のエレクトロニクス材料として多方面での応用が期待されているポリピロロールを取り上げ、磁気電解重合法による薄膜合成を試みた。得られた重合膜の微細組織をナノスケールで観察したところ、磁気電解重合膜では 50nm 程度のポリマー粒子が極めて緻密に凝集している様子が観察された。この組織変化はポリマーの酸化還元挙動に反映されることが分かった。ゼロ磁場膜の還元過程では、ドーパントのアニオンの脱ドーピングが同時に起こるが、5 T 膜ではカチオンドーピングが同時起こることが明らかとなった。磁場による膜の組織制御が、膜の特性制御につながることを明確に示した初めて例である。

さらに、重合膜を電極として用いて水素イオンの還元を調べたところ、5 T 膜では水素イオンの還元が極めて起こりにくいことを見出した。また磁気電解重合膜ではある種のカチオンに対して特異吸着がおり、これを利用した反応系の構築も検討している。このように、磁気電解重合膜を電極に用いることにより、新しい化学反応制御の方法を開発できそうである。

4) 磁場中結晶成長による有機半導体の電子構造の改質

強い電子相関を持つ有機半導体の一つである Cs_2TCNQ_3 を対象として、磁場中結晶成長が物性に及ぼす影響を 5 T までの液体ヘリウムフリー磁石を用いて調べた。結晶成長速度は磁場によって低下するが結晶構造と格子定数にはほとんど変化が見られない。しかしおよそ 4 T の閾値以上の磁場によりアクセプター密度が 1 桁近く増大すると共に、光学のおよび磁氣的性質に顕著な変化が現れる。これらの強磁場成長結晶は磁化は小さいが、およそ 420 K という純有機物質としては前例のない高いキュリー温度の強磁性を発現する。可視から赤外にわたる光学測定より、この強磁性秩序化に伴って TCNQ^- ラジカルアニオンの π^* 軌道に強いリノーマリゼーションが生じていることが分かった。

5) 磁性薄膜の作製

小型のスパッタ装置を大口径磁石に組み込むことにより、強磁場中で磁性薄膜を作製し、その物性を調べた。Fe-O 系薄膜の実験では、3 T 程度の磁場の印加により、スパッタ条件に特別な最適化を施すことなく、マグネタイト (Fe_3O_4)

薄膜が容易に得られることが分かった。同様のスパッタ条件で、磁場を印加しない場合には、マグネタイトは全く得られていない。薄膜形成過程を詳細に調べた結果、条件によっては、予め成長させた薄膜が薄くなる、すなわち、エッチングが生じていることが見いだされた。このことは、磁場中では、プラズマの空間的構造が大きく変化し、基板にバイアス電圧を印加したのと同様の効果が生じていることを示唆している。ゼロ磁場では、あるしきい値以上の酸素量で成長速度が急激に減少するが、それはターゲット表面の酸化によって理解される。一方、磁場印加時には、上述のエッチング効果により成長速度が小さくなっている。そして興味深い点は、成長速度が極大を示し、その極大近傍でマグネタイトが得られていることである。

4. 無冷媒 23T ハイブリッド磁石の建設

磁気浮上による無重力状態を利用して新材料を開発するプロセスには、定常強磁場を発生するハイブリッド磁石が極めて有効である。しかし、ハイブリッド磁石を構成している大口径超伝導磁石は大量の液体ヘリウムを必要とし、運転時間も短く限られてしまう問題がある。この問題を解決して強磁場利用の新しいプロセスを飛躍的に発展させるために、ハイブリッド磁石用のコンパクトな無冷媒大口径超伝導磁石を製作した。表1に 360mm の室温ボア 8.0T を発生できる冷凍機冷却超伝導磁石の設計値を示す。高強度 CuNb/ Nb₃Sn 線材にかかる最大応力を 210MPa までとした。外層の NbTi コイルはインダクタンスを小さくするためと応力を緩和するために2分割されている。最外層は 1.2mm 直径の線材を用いて運転電流 198A とし、その内側に 1.2mm 直径の線材で 145A の運転電流とした。NbTi コイルコイルは中心に 4.59T を発生できる。このバックアップ磁場の内側に CuNb/ Nb₃Sn 強磁場発用コイルを挿入する。360mm の室温ボアに合計で 8.0T を発生できる冷凍機冷却超伝導磁石となる。現在据え付けを完了し、水冷磁石との組み合わせで磁場中心設定の調整運転を始めたところである。

		全体	内コイル	外コイル
内径	(mm)	φ400	φ400	φ491
外径	(mm)	φ584	φ461	φ584
長さ	(mm)	450	450	450
線材長さ	(m)	41236	15720	25515
線材			CuNb/ Nb ₃ Sn	NbTi
電流	(A)	198/145	145	198
電流密度	(A/mm ²)	-	123	141
発生磁場	(T)	8.0	3.41	4.59
最大経験磁場	(T)		8.41	5.52
エネルギー	(MJ)	3.50		
応力 B _{jr}	(MPa)		207	191

表1 無冷媒 23T ハイブリッド磁石用大口径超伝導磁石