

「極限環境状態における現象」
平成9年度採択研究代表者

本河 光博

(東北大学金属材料研究所 教授)

「強磁場における物質の挙動と新素材の創製」

1. 研究実施の概要

- 1) ハイブリッド磁石による研究：磁気浮上状態での結晶成長や溶融凝固の基礎的な技術を確認することができた。また磁気浮上状態での物質の挙動や溶融凝固過程の詳細な観察を行い、浮上物質同士の相互作用やマランゴニ対流などの物質合成につながる基礎的な知見を得ることができた。ガラスの浮遊溶融用に開発したレーザー溶融炉を利用して、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ 系ガラス微粒子を作製し、形成粒子の粒径や化学組成の制御の可能性を見出した。
- 2) ヘリウムフリー超伝導磁石による研究：磁場配向効果を利用してYBCO高温超伝導体のバルクおよびテープ材の作製を行った。また77K応用において重要なBi2223相の磁場中結晶配向が可能であることを見出し、バルク電流リード等に適用するために、無容器で磁場中育成する最適条件を確立した。タンパク質の良質な単結晶の育成は未だ非常に困難で、X線構造生物学の大きな障害となっているが、強磁場の利用により、1) 結晶が磁場配向することのみならず、結晶の2) 個数が減少し、3) 形が変化し、4) 成長・溶解速度が減少すること、5) 水溶液中においても対流が抑制されること、6) 結晶の品質が飛躍的に向上すること、等を見出してきた。前年度までの研究で、導電性ポリマーのポリピロールを強磁場中で電解重合を行うと、そのモルフォロジーや電気化学的性質が変化することを見出した。今年度は磁気電解重合膜を電極に用いることにより、水素発生などの電極反応が制御できることや吸着などの特異性を明らかにした。酸素反応スパッタにおける強磁場印加の効果を調べた。磁場が薄膜成長速度に特異な変化をもたらすことを見いだすと同時に、磁場印加時にのみマグネタイト薄膜が得られた。酸化物以外(窒化物など)の磁性化合物薄膜の生成に応用できる可能性がある。

2. 研究実施内容

1. ハイブリッド磁石による研究：
 - 1) 蒸発-凝縮過程を利用したガラス微粒子形成における磁気力の効果を明らかにするために、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ 系ガラスの微粒子作製を強磁場下で行った。ガラス

蒸発は磁気浮遊溶融を行ったレーザー溶融炉を用いて行った。レーザーを最大出力50Wで数秒間照射した結果、原料ガラス ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{TeO}_2$) は蒸発 - 凝縮し、ガラス微粒子を得ることが出来た。蒸発時のガラス微粒子雲は、零磁場のときは熱対流により上方に流れ出したが(図1(a))、中心磁場23テスラ的时候は対流が抑制され、ほぼ同心球様に微粒子雲が広がるのが観測された(図1(b))。得られたガラス微粒子の形状を電子顕微鏡で観察した。粒子径は零磁場のときは最大1 μm 程度であったのが、磁場中で形成された微粒子は、最大500 nm程度にしか成長していなかった。ラマン散乱や蛍光X線分析による化学組成分析を行った結果、磁場中で形成された微粒子には原料と同等のナトリウムが含有されることがわかった。蒸発プロセスにおける磁場の影響は明らかではないが、残留したガラス表面のナトリウム量が減少していることから、磁気力によりナトリウムが融液表面から多く放出されることが示唆された。

2) 非常に基礎的なことではあるが、パラフィンを上と同じ方法で磁気浮上溶融し、その時の振る舞いを観測した。今まで宇宙でしか観測されなかった表面張力の差によって起こるマランゴニ対流が観測され、今後無重力下での材料プロセスに重要な技術の基礎を与えるであろう。

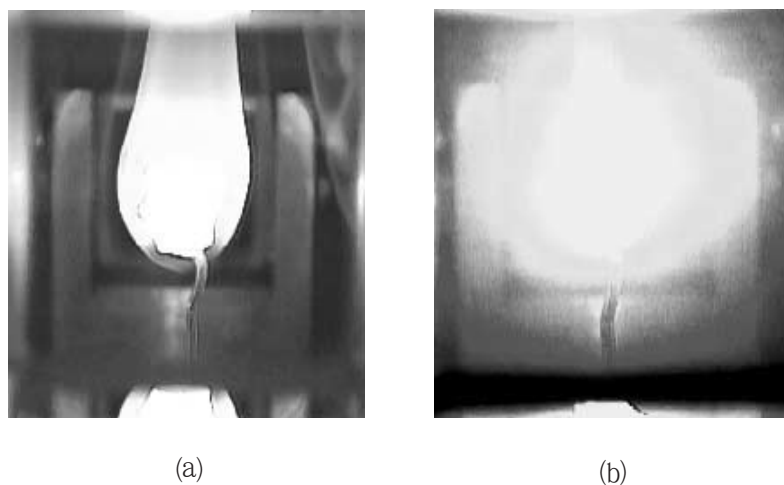


図1 (a)零磁場下でのガラス微粒子雲の挙動
(b)23 Tでのガラス微粒子雲の挙動。

3) 一方磁気浮上用のマグネット開発に関しては、高強度線材を用いた外層コイルができ、このバックアップ磁場の内側にCu-20Nb/(Nb、Ti) 3Sn強磁場発用コイルを挿入する。それぞれ単独の励磁試験を経て水冷マグネットとの組み合わせ試験を実施し、23Tを発生できる世界初のヘリウムフリーハイブリッドマグネットとして実現できる段階に来た。このハイブリッドマグネットは3000T2

/m以上の磁気浮上力を得られることになり、液体ヘリウムを一切必要とせずそのための時間制限のない磁気浮上による材料開発に使われる。

2. ヘリウムフリー超伝導磁石による研究：

- 1) YBCOバルクの磁場中成長を行い、結晶成長や超伝導特性に及ぼす磁場の効果を調べた。得られた試料の結晶性は磁場の増加にともなって大きく改善され、10Tの磁場中では単結晶とほぼ同等な結晶性の試料が得られたが8 T以下では見られなかった組織変化も見られた。結晶性の改善は J_c の向上を促すが組織変化は減少させる効果がある。結果として、得られた試料の最高値は過去のほぼ最高値に相当する。さらにテープ線材の開発を目的とした磁場中化学気相法によるYBCO膜の組織制御も行った。結晶粒の大きさが磁場の印加と共に急激な減少が見られ、これに伴って J_c が向上した。現在超伝導体の組織制御が世界中で精力的になされているが、我々の磁場の効果が新しいプロセスとして脚光をあび世界中からの注目を集めつつある。
- 2) Bi2223相は、直接融液から成長するのではなく、Bi2212相を介して成長するため、その配向育成はBi2212のように直接行なうことができない。そのため、我々はまずBi2212を磁場中で結晶配向育成させ、その後、その配向を維持したままBi2223相を成長させる方法をとった。そのための育成条件を詳細に調べ、最適育成条件（育成雰囲気、温度等）を確立した。
- 3) 蛋白質磁場中育成のため強磁場下で使用可能な二光束干渉顕微鏡を作製し、それを用いて成長・溶解しているリン酸二水素アンモニウム（ADP）結晶周囲の濃度場を強磁場下でその場観察することに成功した。酵素蛋白質BphCを磁場中で結晶化し、X線構造解析実験を行ったところ、磁場配向していた結晶は無磁場下でのものより「質」が向上していたが、配向していなかった結晶は逆に「質」が低下することがわかった。このことより、タンパク質結晶中の「モザイク構造」が磁場配向する事によるモザイシティーの低下が、磁場による結晶品質の向上に大きく寄与していることが明らかになった。
- 4) 代表的な導電性ポリマーのひとつであるポリピロールの電解重合を磁場中で行うことを試み、得られた膜のモルフォロジーや電気化学特性などを調べた。その結果、磁気電解重合が膜のドーブ・脱ドーブ過程を大きく変えることがわかり、磁気電解重合による新たな機能制御の可能性を見出した。この通常とは異なる電気化学特性を有する磁気電解重合膜を修飾電極として利用することを試み、膜のレドックス応答が電解液中の陽イオンに鋭敏に依存するという磁気電解重合膜の特異性も見つけた。
- 5) SDW転移や絶縁体-金属転移など顕著な強相関物性を示すTCNQ化合物の一つ、中性/ラジカル1:2 TCNQ錯体は磁場中結晶成長によって電子配置に変化が

生じ、物性に強い影響が現れる事を見つけた。磁化の温度依存性は、0T結晶では室温で磁化がほとんど消失するのに対して5T結晶ではおよそ400Kまで持続する。また単結晶の電子遷移光吸収では $E//a$ の偏光で p^* 電子のハバード準位間遷移(S1バンド)が5T結晶で顕著に増強され、また、この遷移とバイプロニックに結合した分子振動赤外吸収(EMVバンド)も著しく増強される事がわかった。外部磁場の効果は5T近傍でのみ観測され、4.0T以下および6.5T以上では現れない。したがって何らかの特殊な結晶成長プロセスが5T近傍で選択的に生じているものと思われる。

6) 磁場中で成膜した磁性スパッタ薄膜の異常な膜厚分布の問題を調べるとともに、酸素反応スパッタにおける強磁場印加の影響を詳細に調べた。膜厚分布に関しては、基板電極近傍の幾何学的配置を工夫することで、比較的均一な厚みを有する薄膜試料が得られることが分かった。膜厚の均一化は応用を考えた場合に重要である。

3. 主な研究成果の発表(論文発表)

S. Awaji, K. Watanabe and M. Motokawa, "Effects of Heat Treatment in High Magnetic Field for $YBa_2Cu_3O_7$ ", Proc. 8th US-Japan Workshop on HTSC, Tallahassee, edited by J. Schwartz, National High Magnetic Field Laboratory, (1998)103-108.

W.P. Chen, H. Maeda, K. Watanabe, M. Motokawa, H. Kitaguchi and H. Kumakura, "Jc enhancement of Bi2212/Ag composite tapes by magnetic melt processing", Applied Superconductivity 1999 (Institute of Physics Conference Series No 167) Vol.1, (1999)pp471-474

N. Kitamura, M. Makihara, M. Hamai, T. Sato, I. Mogi, S. Awaji, K. Watanabe and M. Motokawa, "Containerless Melting of Glass by Magnetic Levitation Method", Jpn.J. Appl. Phys. 39(2000)L324-L326.

N. Kitamura and M. Motokawa, "強磁場環境を利用したガラスの無容器溶融", New Glass Vol.15, No.3(2000)38-41.

M. Makihara, "Quasi-Microgravity Environment and Development of Glass Materials", New Technology Japan, Vol.28, No.6(2000)18-24(解説)

M. Motokawa and N. Kitamura, "Containerless Melt by Means of Magnetic Levitation", Journal of the Japan Society of Microgravity Application 17(2000)203-206.

N. Kitamura, M. Makihara, T. Sato, M. Hamai, I. Mogi, S. Awaji, K. Watanabe and M. Motokawa, "Glass Spheres Formed by Magnetic Levitation Method", Journal of the Japan Society of Microgravity Application Vol.17, Supplement(2000)102.

(Proceedings)

K. Watanabe and M. Motokawa, "Cryogenfree High Field Superconducting Magnets", IEEE Trans. Appl. Supercond. 10(2000)489-494.

K. Watanabe, S. Awaji and M. Motokawa, Activities in High Field Laboratory for Superconducting Materials at Sendai, IEEE Trans. Appl. Supercond. 10 (2000)1560-1563.

K. Watanabe, S. Awaji, M. Motokawa, T. Kaneko, T. Seto, S. Murase, S. Shimamoto and T. Saito, "Quench Behavior of Nb₃Sn Wires in a Cryocooled Superconducting Magnet", Adv. Cryo. Eng. 46(2000)951-956.

G. Iwaki, M. Kimura, H. Moriai, K. Asano, K. Watanabe and M. Motokawa, "High Strength (Nb, Ti)₃Sn Superconducting Wire Reinforced by Nb/Cu Composite", Adv. Cryo. Eng. 46(2000)981-988.

K. Watanabe, S. Awaji, M. Motokawa, T. Seto, T. Murakami, T. Kaneko, S. Murase and S. Shimamoto, "Normal Zone Propagation Properties in a Cryogenfree Nb₃Sn Coil, Mass and Charge Transport in Inorganic Materials", Fundamentals to Devices, edited by P. Vincenzini and V. Buscaglia, Techna Srl, (2000)1479-1485.

S. Awaji, K. Watanabe, Y. W. Ma, M. Motokawa, "Preparation of YBCO Films by Chemical Vapor Deposition in Magnetic Field", Physica B, 294-295 (2001)482-485.

Y. W. Ma, K. Watanabe, S. Awaji and M. Motokawa, "New Metalorganic Chemical Vapor Deposition Process in a High Magnetic Field for YBa₂Cu₃O₇", Jpn. J. Appl. Phys., 39(2000)L726-L729.

Y. W. Ma, K. Watanabe, S. Awaji and M. Motokawa "J_c Enhancement of YBa₂Cu₃O₇ Films on Polycrystalline Silver Substrates by Metalorganic Chemical Vapor Deposition in High Magnetic Field", Appl., Phys. Lett., 77(2000)3633-3635.

W.P. Chen, H. Maeda, K. Watanabe and M. Motokawa, "Effect of precursor composition on textured crystal growth of Bi2212 bulks in high magnetic field investigations on Pb-substitution and Ag-doping", Physica C 337(2000)160-164

W.P. Chen, H. Maeda, K. Watanabe and M. Motokawa, "Introducing a melt processing into fabrication of Bi(Pb)2223 bulks", Advances in Superconductivity XII(2000)551-553

S. Yanagiya, G. Sazaki, S.D. Durbin, S. Miyashita, K. Nakajima, H. Komatsu, K. Watanabe, M. Motokawa, "Effects of a magnetic field on the growth rate of tetragonal lysozyme crystals", J. Crystal Growth, 208, 645-650(2000)

T. Sato, Y. Yamada, S. Saijo, T. Nakaura, T. Hori, R. Hirose, N. Tanaka, G. Sazaki, K. Nakajima, N. Igarashi, M. Tanaka, Y. Matsuura, "Enhancement in lysozyme crystal perfection under high magnetic field", *Acta Cryst. D56*(2000) 1079-1083.

M. Hamai, I. Mogi, M. Tagami, S. Awaji, K. Watanabe, and M. Motokawa. "Crystal Growth of Ammonium Chloride in Magnetic Levitation Conditions", *J. Crystal Growth* 209(2000) 1013-1017.

M. Motokawa, S. Awaji, S. Miura, M. Hamai, I. Mogi, and K. Watanabe. "Construction of Large Scale Bitter Magnet and Its Application to Crystal Growth in Levitating Water", *IEEE Trans. on Applied Superconductivity* 10 (2000) 905-908

I. Mogi, K. Watanabe, and M. Motokawa. "Magneto-electropolymerization Effects on Hydrogen Evolution from a Polypyrrole Electrode", *Mater. Trans. JIM* 41 (2000) 966-969.

本河光博、北村直之、"磁気浮上による無容器溶融"、*日本マイクログラビティ応用学会誌* 17(2000) 203-206

S. Awaji, K. Watanabe, M. Motokawa, A. Kuramochi, T. Fukase and K. Kimura, "Characteristics and Distribution of Local J_c for Melt-Textured Grown Bulk $YBa_2Cu_3O_7$ under High Magnetic Fields", *Jpn. J. Appl. Phys.* 40(2001) L330 - L333.

H. Maeda, W.P. Chen, T. Inaba, M. Sato, K. Watanabe and M. Motokawa, "Texture development in Bi-based superconductors grown in high magnetic fields and its effect on transformation of $Bc(Pb)2212$ to $Bc(Pb)2223$ ", *Physica C* 354(2001) 338-341

M. Motokawa, M. Hamai, T. Sato, I. Mogi, S. Awaji, K. Watanabe, N. Kitamura and M. Makihara, "Magnetic levitation experiments in Tohoku University", *Physica B* 294-295(2001) 729-735