

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05290

研究課題名（和文）磁気力場プロセスにおける結晶成長その場観察と新奇材料作製

研究課題名（英文）In-situ observation of crystal growth and fabrication of novel materials in magnetic force field process

研究代表者

高橋 弘紀（Takahashi, Kohki）

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：60321981

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,700,000円

研究成果の概要（和文）：磁場・磁気力場を利用した材料プロセス開発の1つとして、磁場中で物理気相輸送法による結晶作製を可能とする装置を試作し、尿素を試料として実証を試みた。その結果、尿素結晶の析出位置が磁気力の影響を受けること、即ち、上向き磁気力が働く場合には磁気力が働かない場合に比べて上方に、下向き磁気力下では下方に結晶が析出することを見出した。このことは、気相の動きを磁気力によって制御できる可能性を示唆している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

磁場中物理気相輸送法によって析出する結晶の位置が磁気力の影響を受けるということは、成長空間の温度勾配に加えて磁気力によっても析出位置を制御できる可能性を示している。磁場に対する応答が弱い反磁性物質に対しても明確な磁場、磁気力の影響が示されたことで、大半が反磁性である有機材料に対しても磁場中プロセスを利用することで新奇材料の作製が期待できる。

研究成果の概要（英文）：In order to investigate the potential of a material processing in high magnetic fields, a prototype apparatus that can perform the physical vapor transport method in magnetic fields was developed, and demonstration experiments were performed with this apparatus using urea as a sample in high magnetic fields and magnetic force fields. As a result, the position of crystallization was found to be affected by the magnetic force direction and strength, which means the position of crystallization will be controlled by the magnetic field. This also suggests the possibility of controlling the behavior of the vapor phase by magnetic forces.

研究分野：磁気科学

キーワード：磁場中結晶成長 磁場中気相輸送法 磁気力 強磁場 その場観察

1. 研究開始当初の背景

(1) 材料の高品質化、高機能化は様々な分野で求められており、外場を利用した材料プロセスはそれに応える1つの方法である。磁場や磁気力場(磁場と磁場勾配の積)は非侵襲で物質に作用し、材料を構成する要素(分子や微結晶)の配向や配列が期待できる。マグネット技術の発展によって無冷媒超伝導マグネットが普及し、強磁場環境が手軽に得られるようになったことから材料作製に磁場を利用した研究が盛んになっている。通常は非磁性物質として扱われる常磁性や反磁性物質も、磁場の強さが10テスラ(T)以上にもなると磁場への応答を示し、磁化率の異方性に起因した磁場配向が起こることが明らかになっている。

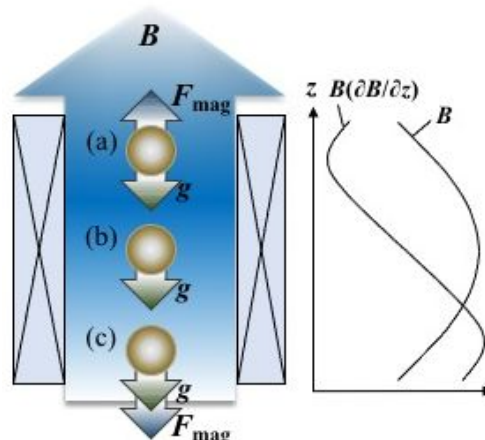


Fig. 1 (左)反磁性物質に働く磁気力と重力の関係。(a)微小重力状態,(b)通常重力,(c)過重力状態。(右)マグネットの中心軸に沿った磁場Bと磁気力場 $B(\partial B/\partial z)$ の分布(模式図)。

(2) 質量磁化率 $\chi_g$ の物質が磁場Bからz方向に受ける磁気力 $F_{mag}$ は、単位質量当たり、 $F_{mag} = (\chi_g/\mu_0)B(\partial B/\partial z)$ で表される。 $\mu_0$ は真空の透磁率である。磁気力が鉛直上向き働くように試料をマグネット内に配置(反磁性物質の場合は中心より上)すれば、磁気力が重力と釣り合うような微小重力環境を実現できる(Fig. 1(a))。逆に下向きの磁気力が働くように配置(中心より下)すれば、重力に磁気力を重畳させた過重力環境を作ることができる(Fig. 1(c))。試料をマグネットの中心に配置した場合、中心では磁場勾配が極めて小さいため磁気力は働かず、試料に重力と磁場のみが作用する環境となる(Fig. 1(b))。つまり、磁場強度とマグネット内での試料位置を変化させることで、磁場を利用した擬似的な可変重力環境を作ることができる。実際、この様な新しい「場」を利用して高品質なタンパク質結晶を育成する試みが日本や中国のグループで実施されている。

(3) 磁場(磁気力場)を利用した擬似的な微小重力環境を利用すれば、磁化率の比較的大きな反磁性物質は空中に安定に浮遊(磁気浮上)させることができる。そのため、磁気浮上を利用して無容器での溶融凝固が可能となる。実際、ガラス、プラスチック、有機結晶などを試料として磁気浮上を利用した無容器溶融凝固実験を試み、材料プロセスとしての可能性を示してきた。磁気浮上状態を実現するにはこれまで、強磁場と大きな磁場勾配を発生させることのできる大型のマグネットが必要であったが、最近では単独で水の磁気浮上可能な超伝導マグネットが開発されてきており、材料プロセスにおける磁気力の利用は今後の発展が期待されている。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、大きな磁気力が働く中で反磁性物質の溶融凝固、結晶成長を実施し、その様子をその場観察することで、磁気力やそれによる可変重力環境が材料作製に及ぼす影響とその機構解明を目的としている。

(2) 磁気力場中での結晶成長実験から得られた結果を元に、磁気力を積極的に活用した材料プロセスの開発と材料作製、それに適した装置開発も目的としている。

3. 研究の方法

(1) 試料の磁場中での加熱と観察を可能とするため、透明ガラスヒーターと小型のCCDカメラを組み合わせた磁場中材料プロセスその場観察装置の開発、改良を実施する。カメラは複数台設置し、多方向からの同時観察を可能にする。

(2) 強磁場・高磁気力場の発生には、東北大金研・強磁場センターに設置されている25Tまでの無冷媒超伝導マグネット(CSM)群を使用する。それぞれのマ

Table 1 東北大金研・強磁場センターに設置されている無冷媒超伝導マグネットの最大磁場と最大磁気力場。

	最大磁場 (T)	最大磁気力場 (T <sup>2</sup> /m)
25T-CSM	25	1,640
20T-CSM	20	1,030
15T-CSM	15	900
10T-CSM	10	430

グネットの最大磁場，最大磁気力場は Table 1 の通りである．

(3) 試料は尿素などの構造が比較的簡単な有機結晶から実験を始める．実験が進んだ段階で，より機能的に付加価値のある材料についても実験する．これらの結果を比較し，分子構造や結晶構造の違いと磁場，磁気力場の影響について議論する．

#### 4. 研究成果

(1) 透明ガラスヒーターを用いた加熱・観察装置において，これまで大気中の加熱のみが可能であったものを真空中での加熱ができるように改良した．そのことによって尿素の物理気相輸送法による結晶作製が可能になった．

(2) 尿素を試料とした場合，磁気浮上による無容器溶融凝固も念頭に置いていたため当初は大気中での溶融凝固を行っていた．その場合は加熱による熱分解が生じ，尿素結晶の作製は難しかった．そこで真空中で加熱したところ，尿素試料の熱分解を防ぐのと同時に，昇華した気相から物理気相輸送法によって微結晶が作製できることが分かった．物理気相輸送法による尿素結晶の作製は既に試みられていたが，磁場中で実施した例は無い．

(3) 磁場，磁気力場中で尿素の物理気相輸送法による結晶作製をおこなった結果を Fig. 2 に示す．結晶成長容器として市販の試験管を用いている．磁気力場  $0 \text{ T}^2/\text{m}$  はマグネットの中心で作製した場合であり，ゼロ磁場の場合も含めいづれの磁場においても微結晶が成長した位置に磁場の大きさによる違いはほとんど見られない．一方，上向きの磁気力が働く  $-900 \text{ T}^2/\text{m}$  の位置では  $0 \text{ T}^2/\text{m}$  の場合に比べて上方に，下向きの磁気力が働く  $+900 \text{ T}^2/\text{m}$  の位置では下方に析出位置が移動するのが分かった．

(4) 試験管内壁に析出させる方法では析出時の状態を維持したまま試料を取り出すことができないため，試験管内に石英板を挿入し，石英板上に結晶を析出させることを試みた．その結果を Fig. 3 に示す．磁気力が働かない場合，試験管内壁に析出した場合と同様，石英板上で結晶が析出する位置は磁場の大きさに依存せずほぼ同じである (Fig. 3(a))．一方，上向きの磁気力が働く場合には，Fig. 3(b) に示すように磁場 (磁気力) の増加に従って析出位置の下端は上方に移動している．逆に下向きの磁気力が働く場合には，Fig. 3(c) に示すように磁場の増加に従って下方に移動している．試験管の内壁と中心部において温度分布，温度勾配の違いによって異なる結果となることが懸念されたが，この結果はその違いがそれほど大きくないことを示しており，むしろ磁気力の影響がより鮮明に現れている．この方法によって，磁気力と磁場が作用する環境で析出した結晶を析出時の磁場方向を保ったままの状態を取り出すことが可能となった．磁場配向なども含め，異なる条件で析出した結晶の違いなどについては現在も解析中である．

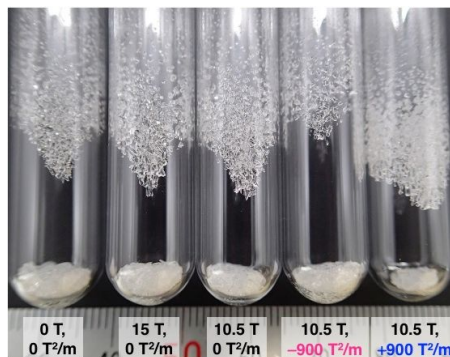


Fig. 2 磁場と磁気力場の組み合わせを変えて作製した尿素結晶の写真．結晶は試験管内壁上に析出している．図中の磁場，磁気力場の値は原料結晶位置での値．

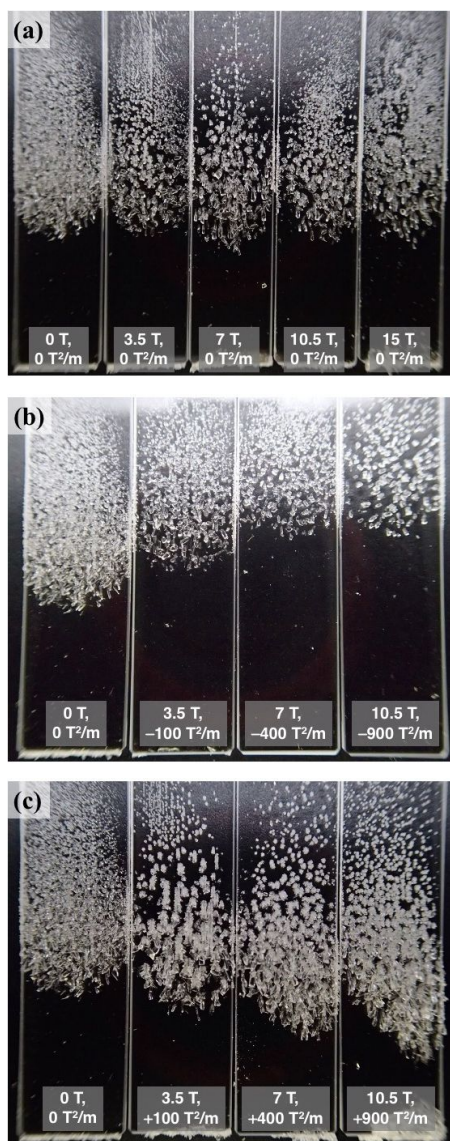


Fig. 3 磁場と磁気力場の組み合わせを変えて作製した石英板上の尿素結晶の写真．(a)  $z=0$ ，(b)  $z=+146$ ，(c)  $z=-146$  mm の位置で作製．図中の磁場，磁気力場の値は原料結晶位置での値．

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 高橋弘紀, 茂木 巖, 淡路 智
2. 発表標題 磁場中物理気相輸送法による尿素の結晶成長 その2
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 K. Takahashi, I. Mogi, S. Awaji
2. 発表標題 Physical vapor growth of urea in high magnetic field and magnetic force field
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋弘紀, 茂木 巖, 淡路 智
2. 発表標題 磁場中物理気相輸送法による尿素の結晶成長
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kohki Takahashi, Iwao Mogi, Satoshi Awaji
2. 発表標題 In-situ observation of solidification process of organic materials in magnetic fields and magnetic force fields
3. 学会等名 International Conference on Magneto-Science 2019 (ICMS2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------