

TML Annual Report

2007



Tsukuba Magnet Laboratory

National Institute for Materials Science

独立行政法人 物質・材料研究機構
共用基盤部門 強磁場共用ステーション
2007年度 成果報告書

独立行政法人 物質・材料研究機構 NIMS ナノテクノロジー拠点
極限環境領域 NMR ファシリティ
2007年度 成果報告書 (委託事業および自主事業)

目次

独立行政法人 物質・材料研究機構 共用基盤部門 強磁場共用ステーション 2007年度 成果報告書

希土類カゴ状物質 $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ の強磁場磁化	1
Study of high-field magnetization in the clathrate compound $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ 物質・材料研究機構 北澤英明、Andreas Dönni、Matúš Mihalik 新潟大院自然 小林陽樹、根本祐一、後藤輝孝	
低次元磁性体 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の強磁場磁化過程	3
Magnetization curve at high magnetic field in the low-dimensional magnet $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 上智大・理工 黒江晴彦、浜崎智彰、関根智幸 物質・材料研究機構 長谷正司、北澤英明	
ガーネット系磁性体 $\text{AgCa}_2\text{M}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ ($M=\text{Mn}, \text{Co}$ and Ni) および $\text{NdPb}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ の磁化過程	5
Magnetization process in garnet magnets $\text{AgCa}_2\text{M}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ ($M=\text{Mn}, \text{Co}$ and Ni) and $\text{NdPb}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ 物質・材料研究機構 寺田典樹、鈴木博之、北澤英明 産業技術総合研究所 阿波加淳司 室蘭工業大学 永田正一	
ナノグラニューラー磁性薄膜における熱アシスト型軟磁性	7
Thermally assisted soft-magnetism in nano-granular films ^A 物質・材料研究機構、 ^B 電気磁気材料研究所 間宮広明 ^A 、大沼正人 ^A 、大沼繁弘 ^{A,B} 、二森茂樹 ^A 、古林孝夫 ^A	
4f 電子系化合物における NMAD スピングラス現象に関する研究	9
NMAD Spin Glass Behavior in 4f Electronic Compounds 東北大・金研 李徳新 物質・材料研究機構 二森茂樹	
CeRhSi_3 の高圧力下フェルミ面研究	11
Fermi-surface study on CeRhSi_3 under high pressure 物質・材料研究機構 寺嶋太一、木俣基、宇治進也 東北大学 菅原徹也、木村憲彰、青木晴善 神戸大学 播磨 尚朝	
空間反転対称性の破れた重い電子系 CeRhSi_3 の上部臨界磁場	13
Upper Critical Magnetic Field of the Noncentrosymmetric Heavy-Fermion Superconductor CeRhSi_3 東北大学大学院理学研究科 菅原徹也、木村憲彰、青木晴善 物質材料研究機構 寺嶋太一	
磁性有機導体 $(\text{Me-3,5-DIP})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ のフェルミ面 II	15
Fermi surface of magnetic organic conductor $(\text{Me-3,5-DIP})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ II 筑波大数理物質 ^A 、物質・材料研究機構 ^B 、埼玉大理 ^C 、理研 ^D 、CREST* 碓香織 ^{AB} 、山口尚秀 ^B 、木俣基 ^B 、原田淳之 ^B 、薩川秀隆 ^B 、寺嶋太一 ^B 、宇治進也 ^{AB} 、高坂洋介 ^{CD} 、 山本浩史 ^{D*} 、加藤礼三 ^{CD*}	

CsOs ₂ O ₆ のフェルミ面研究	17
Fermi-surface study on CsOs ₂ O ₆	
物質・材料研究機構 寺嶋太一、宇治進也	
東京大学 長尾洋平、山浦淳、廣井善二	
神戸大学 播磨 尚朝	
ドメイン構造を有する 2 次元系有機超伝導体κ _L -(DMEDO-TSeF) ₂ [Au(CN) ₄](THF) のフェルミ面	19
Fermi surface of the layered organic superconductor κ _L -(DMEDO-TSeF) ₂ [Au(CN) ₄](THF) with domain structures	
東京工業大学 川本正、森健彦	
物質・材料研究機構 山口尚秀、宇治進也	
理化学研究所 白旗崇、木舩愛、吉野浩子、今久保達郎	
有機伝導体における異常磁気伝導	21
Anomalous Magneto-Transport in Organic Conductors	
^A 物材機構、 ^B 筑波大、 ^C 理研、 ^D 北大	
木俣基 ^A 、山口尚秀 ^A 、薩川秀隆 ^A 、原田敦之 ^A 、碓香織 ^{AB} 、寺嶋太一 ^A 、宇治進也 ^{AB} 、今中康貴 ^A 、高増正 ^A 、山本浩史 ^C 、加藤礼三 ^C 、内藤俊雄 ^D 、稲辺保 ^D	
InN の超伝導特性の解明	23
Study of the superconductivity of InN	
東海大学情報理工学部 犬島 喬	
物質・材料研究機構 宇治進也、高野義彦	
Black SmS における磁場誘起絶縁体・金属転移	25
Field induced insulator to metal transition of black SmS	
名大院理 井村敬一郎、出口和彦、佐藤憲昭	
東大物性研 松林和幸	
物質・材料研究機構 鈴木博之、高増 正、今中康貴、竹端寛治	
層状マンガן酸化物単結晶の磁歪のステップ現象と圧力効果	27
Pressure effect on steplike magnetostriction of bilayer manganite single-crystal	
岩手大・工 松川倫明、熊谷拓人、大和義昭	
東北大・金研 小山佳一、小林典男	
物質・材料研究機構 二森茂樹	
パリ南大学 R.Suryanarayanan、A.Revcolevschi	
II-VI 族半導体における強磁場ファラデー回転分光	29
Faraday rotation spectroscopy in II-VI semiconductors at high magnetic fields	
物質・材料研究機構 今中 康貴	
高磁場加速器のための銅安定化 Nb ₃ Al 線材の開発	31
Development of Cu Stabilized Nb ₃ Al Strands for the High Field Accelerator Magnet	
物質・材料研究機構 菊池章弘、竹内孝夫	
日立電線株式会社 中川和彦、田中和英、田川浩平	
株式会社ヒキフネ 小林道雄	
フェルミ国立加速器研究所 R. Yamada、E. Barzi、M. Lamm、D. Turrioni、A. Zlobin	
高エネルギー加速器研究機構 土屋清澄、佐々木憲一、中本建志、山本 明	

Ta マトリックス Nb ₃ Al 超伝導線材の開発	33
Development of Ta-matrix Nb ₃ Al superconducting wire	
高エネルギー加速器研究機構 土屋清澄、満田史織、寺島昭男、山本 明	
物質・材料研究機構 竹内孝夫、伴野信哉、菊池章弘、二森茂樹、飯嶋安男	
上智大学 岡本佳祐、福田嵩大、竹中康記、高尾智明	
日立電線 田川浩平、中川和彦、田中和英	
Nb ₃ Al 線材におけるマトリクス比の低減	35
Development of matrix-reduced Nb ₃ Al conductors	
物質材料研究機構 伴野信哉、竹内孝夫、飯嶋安男、菊池章弘	
日立電線(株) 田川浩平、中川和彦	
高 Sn 濃度ブロンズ法 Nb ₃ Sn 線材の微視的組織と Jc 特性	37
Microstructure and Jc property of Nb ₃ Sn wires using high Sn bronze	
日立電線(株) 田川浩平、稲葉彰司、宮下克己	
物質・材料研究機構 竹内孝夫	
急熱急冷条件を変化させた RHQT 法 Nb ₃ Al 超伝導線材	39
RHQT Nb ₃ Al superconducting wire prepared with rapid heating and quenching conditions	
物質・材料研究機構 飯嶋安男、菊池章弘、伴野信哉、竹内孝夫	
16wt%Sn ブロンズを用いた平角 Nb ₃ Sn 線材の Jc-B 特性	41
Jc-B properties of rectangular shaped Nb ₃ Sn superconducting wires prepared with 16wt%Sn bronze.	
JASTEC 村上幸伸、安中弘行、林征治	
物質・材料研究機構 松本真治、浅野稔久、伊藤喜久男、木吉司	
ITER 用 Nb ₃ Sn 超伝導素線の JcBT _c 特性の測定	43
Measurement of the JcBT _c characteristics of Nb ₃ Sn superconductor for ITER	
独立行政法人 日本原子力研究開発機構 奥井 良夫、辺見 努、布谷 嘉彦	
物質・材料研究機構 伊藤喜久男	
新製法による Nb ₃ Sn 超伝導線材の強磁場特性	45
High-Field Performance of Nb ₃ Sn Superconductors Prepared by a new Process	
東海大学工学部 太刀川恭治、林裕貴、中田光荣、佐々木弘樹、山口真弘	
物質・材料研究機構 竹内孝夫	
Sn-Ta 系合金シートを用いて製作した Nb ₃ Sn 超伝導線の高磁界臨界電流特性	48
Critical current of the Nb ₃ Sn wires manufactured from Sn-Ta based sheet at high magnetic fields	
古河電気工業株式会社 遠藤 壮、八木澤 進、杉本昌弘、坪内宏和	
東海大学工学部 太刀川恭治	
物質・材料研究機構 佐藤明男、小菅通雄	
ジェリーロール法 Nb ₃ Sn 線材の開発	51
Development of Jelly-Roll processed Nb ₃ Sn wires.	
日立電線 (株) 大圃一実、木村守男、清藤雅宏、中川和彦	
(株)日立 鈴木隆之、高橋雅也	
東海大・工 太刀川恭治	
物質・材料研究機構 竹内孝夫	

Nb と Ag-Sn 合金の拡散により生成した Nb ₃ Sn 線材への Mg 添加効果	53
Effects of Mg Addition on Nb ₃ Sn Wire Fabricated through Diffusion Reaction between Nb and Ag-Sn Alloys	
徳島大学 井上 廉、岩谷雅義、俊田一哉、安徳祐二	
物質・材料研究機構 竹内孝夫、菊池章弘、木吉 司	
MgB ₂ 薄膜の高磁界特性	55
High field properties of MgB ₂ thin film	
物質・材料研究機構 松本明善、熊倉浩明、北口 仁	
Bi-2212 線材臨界電流の強磁場中温度依存性	57
Critical Current density of Bi-2212 wires at various temperatures and high magnetic fields	
日本原子力研究機構 磯野高明、奥野清	
物質・材料研究機構 伊藤喜久男	
Bi-2223 ダブルパンケーキコイルのフープストレス試験	59
Hoop Stress Tests of Bi-2223 Double Pancake Coils	
物質・材料研究機構 松本真治、崔 世鎔、木吉 司、伊藤喜久男、浅野稔久	
ジャパンスーパーコンダクタテクノロジー株式会社 大塚昭弘	
ステンレス鋼で補強した Bi-2223 テープ導体の高磁場中臨界電流	61
Critical currents of Bi-2223 tape conductors reinforced by stainless steel in high magnetic fields	
株式会社 神戸製鋼所 長谷 隆司、財津 享司、濱田 衛	
物質・材料研究機構 崔 世鎔、木吉 司	
押し出しを利用した Cu 安定化 V-Ti 合金線材の試作	63
Trial manufacture of RHQT Nb ₃ Al cable-in-conduit conductor	
物質・材料研究機構 竹内孝夫、瀧川博幸、伴野信哉	
徳島大学 中川正規、井上 廉	
高 Ga 濃度 Cu-Ga 化合物を用いた V ₃ Ga 超伝導線材の多芯化と高磁界特性	65
The multifilamentary wire fabrication of V ₃ Ga superconducting wire using high Ga content Cu-Ga/V precursor and its superconducting properties under high magnetic field	
自然科学研究機構 核融合科学研究所 菱沼良光、西村 新	
物質・材料研究機構 超伝導材料センター 菊池章弘、飯嶋安男、竹内孝夫	
Gd 系高温超伝導線材の臨界電流の磁界特性	67
Critical current characteristics of GdBCO coated conductor in magnetic field	
九州電力株式会社 岡元 洋	
物質・材料研究機構 伊藤喜久男	
超伝導工学研究所 和泉輝朗、山田 穰、塩原 融	
クラッド圧延材を用いた新しい合金超伝導線材作製プロセス	69
A New Fabrication Process of Superconducting Alloy Wires with Using Clad-Rolled Sheets	
足利工業大学 斎藤 栄	
物質・材料研究機構 竹内 孝夫、伴野 信哉	

液体ヘリウム中でフープストレスを与えたステンレス鋼補強 DI-BSCCO の臨界電流	71
Critical current of stainless steel laminated Bi2223 superconducting wires, DI-BSCCO Type HT where various hoop stress is applied in liquid helium	
住友電気工業株式会社 綾井 直樹、高畦 秀雄、高山 弘光	
物質・材料研究機構 松本 真治、木吉 司	
応用科学研究所 長村 光造	
高温超電導線材の臨界電流測定方法の標準化	73
Standard Test Method of Critical Current for HTS Composite Tapes	
応用科学研究所 長村光造	
物質・材料研究機構 伊藤喜久男、黒田恒生	
高温超伝導線材のフープ応力測定	75
The maximum hoop stress test of high temperature superconductor tape	
物質・材料研究機構 崔 世鎔、松本真治、木吉 司	
Mechanical properties of YBCO coated conductors measured on a simple model coil	77
物質・材料研究機構 Uglietti Davide、崔世鎔、松本真治、木吉司	
化学反応の磁場効果測定によるイオン液体構造の検討	80
Structure of ionic liquids as studied by the magnetic field effects on the photochemical reaction	
埼玉大学 大学院 理工学研究科 浜崎亜富、矢後友暁、若狭雅信	
物質・材料研究機構 高増 正、木戸義勇	
磁場印加中加熱による熱分解炭素の作製と磁性	83
Preparation of pyrolytic carbon by heating under magnetic field and its magnetic properties	
埼玉大学 大学院 理工学研究科 神島 謙	
物質・材料研究機構 高増 正	
活性炭素繊維上の酸素吸着への磁場効果	85
Magnetic field effects on oxygen adsorption on an activated carbon fiber	
信州大学理学部 葛西邦生、飯山拓、尾関寿美男	
物質・材料研究機構 阿部晴雄	
鉄系合金におけるベイナイト変態に及ぼす強磁場の影響	87
Effects of a high magnetic field on bainitic transformation in Fe-based alloys	
物質・材料研究機構 大塚秀幸	
Cu 母相中の fccFe-Co 粒子の形状変化に及ぼす外部磁場効果	89
Effects of Magnetic Field on Shape Evolution of fcc Fe-Co particles in a Cu Matrix	
東京工業大学 大学院総合理工学研究科 菅野 千晴、尾中 晋、加藤 雅治、藤居 俊之	
物質・材料研究機構 大塚 秀幸	
強磁場による異方性シートの開発	91
Development of anisotropic sheet in high magnetic field	
ポリマテック株式会社 今野英明、下山直之、木村亨、四宮理博	
物質・材料研究機構 松本真治、木吉 司	

ヘリカルシリカの磁場による構造制御	93
Structural Control of helical silicas due to Magnetic Fields		
信州大学理学部	久保田佳那、尾関寿美男	
物質・材料研究機構	阿部晴雄	
鉛汚染土のフェライト処理による不溶化効果と磁気分離の適用	95
Ferrite-Induced Immobilization of Pb-Contaminated Soil and Application of Magnetic Separation		
九州大学大学院工学研究院	大嶺 聖、落合英俊	
九州大学大学院工学府建設システム工学専攻	田尻雄大	
物質・材料研究機構	廣田憲之、岡田秀彦	
陽極酸化ポーラスアルミナ中のメソチャンネルの磁場配向	97
Magnetically Induced Orientation of Mesochannels inside Porous Alumina Membranes under Ultra High Magnetic Field of 30 Tesla		
物質・材料研究機構	国際ナノアーキテクトニクス研究拠点	山内悠輔、廣田憲之、目義雄
早稲田大学	杉山敦史、黒田一幸	
キラル液晶性ポリメタフェニレン誘導体の合成とその磁場配向挙動	99
Syntheses and Magnetic Alignments of Chiral Liquid Crystalline Poly(<i>meta</i> -phenylene) Derivatives		
京大院工	吉田 淳、須田 清、赤木 和夫	
物質・材料研究機構	二森 茂樹	
金属内包フラーレン誘導体ナノロッドの磁場配向	101
Magnetic Alignment of Nanorods of Endohedral Metallofullerene Derivative		
筑波大学	石塚みどり、土屋敬広、赤阪 健	
東京学芸大学	前田 優	
京都大学	木村史子、木村恒久	
物質・材料研究機構	二森茂樹	
結晶性高分子の磁場配向	103
Magnetic alignment of crystalline polymer		
首都大学東京	山登正文	
物質・材料研究機構	木吉 司	
強磁場によるブロック共重合体マイクロ相分離構造の構造制御	105
Control of Microdomain Structures in All-Amorphous Block Copolymers by High Magnetic Fields		
京都工芸繊維大学	安井章文、櫻井伸一	
物質・材料研究機構	木吉 司	
首都大学東京	山登正文	
京都大学	木村史子、木村恒久	
強磁場を利用した高分散単層カーボンナノチューブ配向複合膜開発	107
Development of highly dispersed and aligned single-walled carbon nanotube composite film using high magnetic fields		
熊本大学大学院自然科学研究科	百田 寛、横井 裕之	
物質・材料研究機構	高増 正	

磁場を使ったカーボンナノチューブの配向とパターンニング 110

Simultaneous Alignment and Micropatterning of Carbon Nanotubes Using Modulated Magnetic Field

ナノフロンティアテクノロジー株式会社 津田薫

物質・材料研究機構 目義雄

強磁場環境が哺乳動物の生殖細胞に及ぼす影響 113

-交流磁場暴露のためのモルモット精子の前培養-

Effect of high magnetic field on mammalian gametes - Pre-incubation for capacitation of guinea pig spermatozoa using for alternating-current magnetic field -

医薬基盤研究所 山海直、羽鳥真功、ソルタナ・フォージア

東邦大学 岡田詔子

物質・材料研究機構 二森茂樹

静磁場の骨芽細胞及び破骨細胞に対する作用：魚のウロコを用いたモデル系 115

による解析

Effects of static magnetic fields on osteoblasts and osteoclasts: Analysis by a model system using fish scale

金沢大学 環日本海域環境研究センター 鈴木信雄、柿川真紀子、橋本松進、砂田 聡、小多雄太、山田外史

物質・材料研究機構 廣田憲之、木村史子

金沢大学大学院医学系研究科 北村敬一郎

千葉大学工学部 岩坂正和

東京医科歯科大学教養部 服部淳彦

九州大学大学院 上野照剛

強磁場の生体影響に関する研究 117

The study of biological effect of strong static magnetic field

財団法人鉄道総合技術研究所 池畑政輝、吉江幸子

独立行政法人物質・材料研究機構 廣田憲之、竹村太郎、箕輪貴司、花方信孝

ビチオフェンの磁場電解重合 119

Magnetochemical polymerization of bithiophene

筑波大数理 後藤博正

物質・材料研究機構 二森茂樹

独立行政法人 物質・材料研究機構 NIMS ナノテクノロジー拠点
極限環境領域 NMR ファシリティ 2007 年度 成果報告書 (委託事業および自主事業)

ハルデン磁性体 $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ の強磁場 NMR	121
High-Field NMR study on the Haldane compound $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ 物質・材料研究機構 端 健二郎、辻井 直人、清水 禎、後藤 敦、大木 忍、北澤 英明	
光ポンピング法を用いた核スピン偏極器の開発 VI	123
Development of a nuclear spin polarizer with the optical pumping method: VI (独) 物質・材料研究機構, (独) 科学技術振興機構 さきがけ 後藤 敦 (独) 物質・材料研究機構 清水 禎, 端健二郎, 大木 忍, 瀧澤智恵子	
930MHz 超高速スピニング安定システムの開発	125
Development of the 1GHz class High-resolution NMR spectrometer system 日本電子(株) 高杉憲司、根本貴宏、穴井孝弘 物質・材料研究機構 木吉 司、吉川正敏、丹所正孝、清水 禎	
磁性転移前後における $\text{K}_n/\text{NaK-FAU}(1)$ の内部局所環境変化	127
^{27}Al NMR Property of $\text{K}_n/\text{NaK-FAU}(1)$ 群馬高専 五十嵐睦夫 東京工業大学 山道桂子 大阪大学大学院理学研究科 中野岳仁、野末泰夫 物質・材料研究機構 清水禎、後藤敦、端健二郎	
磁場強度が揺動する磁場における高分解能 NMR 測定法の研究	129
High-Resolution NMR with Resistive and Hybrid Magnets 京大・理 飯島隆広、竹腰清乃理 物質・材料研究機構 端健二郎、藤戸輝明、清水 禎	
Hydrogen Bonding and Surface Structure of Polymer Materials Characterized by Solid-State NMR spectroscopy	131
京都大学化学研究所 堀井文敬、Qing Luo、日下雅史、蟹江康正、岩田大樹、木内洋平、平井諒子 物質・材料研究機構 大木 忍、清水 禎	
生体分子と有機金属体の固体酸素 ^{17}O NMR 研究	135
A Solid-state ^{17}O NMR Study of Metal-organic and Biological Compounds 物質・材料研究機構 山田和彦、清水禎、大木忍 理研ゲノム科学総合研究センター 山崎俊夫	
強磁場固体 NMR を用いたガラスの構造解析に関する研究	137
Coordination Structure of Glasses Investigated by High Field Solid-state NMR 旭硝子(株) 中央研究所 関 庚薫、山本 清 物質・材料研究機構 村上美和、丹所正孝、清水 禎	
二次元 NMR 法による常磁性物質の重水素 MAS スペクトルの分離	139
Separation of ^2H MAS NMR Spectra in Paramagnetic Compounds by Two-Dimensional Spectroscopy 金沢大学大学院自然科学研究科物質科学専攻 水野元博、鈴木 陽、遠藤一央 物質・材料研究機構 村上美和、丹所正孝、清水 禎	

高磁場固体 ^1H NMR 法によるアラニンオリゴマーの β シート構造に関する研究 141
Structure Analysis of Alanine Oligomers in β -sheet Forms by High Field Solid State ^1H NMR

農工大工 鈴木 悠、山内一夫、朝倉哲郎
奈良女子大 黒子弘道
物質・材料研究機構 清水 禎、丹所正孝

強磁場(21.8T)固体二次元交換 NMR によるメソポーラスな BCN の構造解析 143
Structural Analysis of Mesoporous BCN Using Two-dimensional Exchange NMR in Solids at High Magnetic Field of 21.8 T

物質・材料研究機構 村上美和、丹所正孝、清水 禎、Vinu Ajayan、有賀克彦、森 利之
京大・理 竹腰清乃理

Al 系無機材料における強磁場(21.8 T) 固体 NMR の有効性 145
High Magnetic Field (21.8 T) Solid-state Nuclear Magnetic Resonance for Inorganic Materials

新日本製鐵先端研 齋藤公児、下田景士、金橋康二、畠山盛明、藤部康弘
物質・材料研究機構 清水 禎、丹所正孝

論文リスト 誌上发表 148

論文リスト 口頭発表 154

独立行政法人 物質・材料研究機構

共用基盤部門 強磁場共用ステーション

2007年度 成果報告書

希土類カゴ状物質 $Ce_3Pd_{20}Si_6$ の強磁場磁化

Study of high-field magnetization in the clathrate compound $Ce_3Pd_{20}Si_6$

物質・材料研究機構 北澤英明、Andreas Dönni、Matúš Mihalik

H. Kitazawa, A. Dönni, M. Mihalik

National Institute for Materials Science

新潟大院自然 小林陽樹、根本祐一、後藤輝孝

H. Kobayashi, Y. Nemoto and T. Goto

Graduate School of Science and Technology, Niigata University

Abstract:

We have carried out the high-field magnetization measurements of the clathrate compounds $Ce_3Pd_{20}Si_6$ to investigate their crystalline field (CF) effects. The anisotropic behavior of high-field magnetization process at 2.1 K revealed that the CF ground states at 4a and 8c sites in $Ce_3Pd_{20}Si_6$ should be different (Γ_7 or Γ_8) with the help of CEF excitation energy of 3.6 meV by inelastic neutron scattering experiments and the temperature dependence of elastic constants.

Keywords: $Ce_3Pd_{20}Si_6$, crystalline field effect, high-field magnetization, inelastic neutron scattering

E-mail: KITAZAWA.Hideaki@nims.go.jp

1. はじめに

カゴ状構造をもつ立方晶系 $R_3Pd_{20}X_6$ (R =希土類元素; $X=Ge, Si$) は、図1に示すように磁性を担う希土類イオンのサイトとして、2つの結晶学的に異なるサイト 4a (fcc 副格子、R1) と 8c (単純立方格子、R2) が存在する。前者が Pd と X 原子のカゴに、後者が Pd のみからなるカゴに囲まれている。これまで主に A. Dönni の $R=Ce, Pr$ を除く $R_3Pd_{20}X_6$ の系統的な中性子粉末回折実験によって、2つの希土類サイトの磁気モーメントが独立に逐次相転移を示すことが明らかとなっている¹⁾。ごく最近、 $Ce_3Pd_{20}Si_6$ において、四極子秩序 ($T_Q = 0.52$ K) と反強磁性 ($T_N = 0.33$ K) が競合していることが報告され、典型的な近藤効果と四極子秩序の競合する CeB_6 との対比という観点から、再び興味を持たれるようになった²⁾。しかし、物理的に非常に興味深い $R=Ce, Pr$ における2つのサイトにおける立方対称結晶場スキームが未解明のため、これらの低温における物理の理解が進んでいなかった。

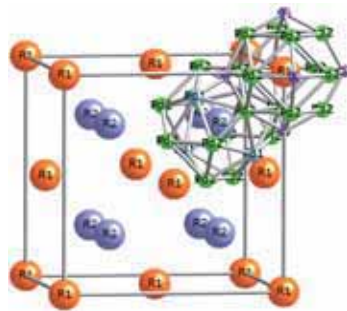


Fig.1 Crystal structure of the clathrate compound $R_3Pd_{20}X_6$.

今回、比較的結晶場準位が単純である常磁性状態における $Ce_3Pd_{20}Si_6$ の結晶場準位スキームを明らかにするため、NIMS 強磁場施設のハイブリッド磁石を用いた引き抜き法により、 $Ce_3Pd_{20}Si_6$ の単結晶試料の強磁場磁化測定を行った。

2. 実験方法

強磁場磁化測定に用いられた単結晶試料 $Ce_3Pd_{20}Si_6$ は、以下のようにして用意された。まず、Ce(5N)、Pd(3N5)、Si(6N)の原料を化学量論比になるように秤量し、アーク溶解しボタンを作製した。次に、ボタンをダイヤモンドカッターでスライスし、銅製の金型の中で、アーク溶解法で直径 5mm 程度の棒状試料に加工した。この棒状試料を、種結晶と原料棒にして、赤外線イメージ炉により、高純度 Ar ガス中で浮遊帯域法により単結晶育成を行った。

NIMS 強磁場施設のハイブリッド磁石に組み込まれた手製の引き抜き磁化装置により、30 テスラまでの強磁場磁化測定を行った。

3. 実験結果と考察

図2に2.1Kにおける $Ce_3Pd_{20}Si_6$ の異なる方位の強磁場磁化過程を示す。4T以上の磁場で大きな磁気異方性を示し、4T~30Tの範囲内では、磁場方位が $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ の順に磁化が小さくなっていく。特に、 $B // \langle 111 \rangle$ の場合に、10T~20Tの付近にプラトーが見られる。

一般に、立方対称場の結晶場中に置かれた Ce^{3+} の 4f 電子の結晶場準位は、2重縮退の Γ_7 と 4重縮退 Γ_8 に分裂することが知られている。さらに、 $Ce_3Pd_{20}Si_6$ の中性子非弾性散乱 (INS) 実験において、3.6meV にピーク

を持つが、約 6meV まで高エネルギー側に裾を引いた励起スペクトルが観測された³⁾。この励起は、 Γ_8 - Γ_7 間の結晶場分裂のエネルギーに対応していると考えられる。さらに、ゼロエネルギーの回りや 20meV までの高エネルギー励起を丹念に調べたが、もう 1つのサイトからの励起は残念ながら観測されなかった。一方、L. Keller らは、 $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の INS 実験において、4 meV と 5.4 meV を中心とした 2つのピークを観測し、強度比より、それぞれ 8c サイト、4c サイトにおける $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_7$ の遷移と同定した⁴⁾。

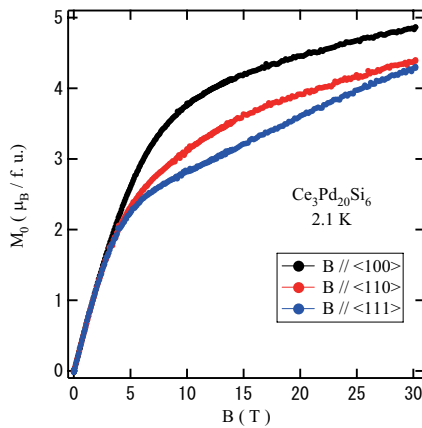


Fig. 2 High-field magnetization of $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ at 2.1 K.

そこで、 Γ_8 - Γ_7 間の結晶場分裂のエネルギーを 3.6meV (43.3 K)と仮定した場合、常磁性状態の磁化の異方性がどうなるか計算結果と比較してみた。図 3 に示す様に、 Γ_7 が基底状態の時は、実験条件と同じ 2.1K では、磁化の大きさは $M_{\langle 111 \rangle} > M_{\langle 110 \rangle} > M_{\langle 100 \rangle}$ の順であり、 Γ_8 が基底状態の時は、逆に $M_{\langle 100 \rangle} > M_{\langle 110 \rangle} > M_{\langle 111 \rangle}$ の順となる。また、 Γ_8 が基底状態の時には、 $\langle 111 \rangle$ 方向に磁場を印加すると 5T~15Tの範囲でプラトー現象が現れることがわかる。従って、 $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ の 2つの Ce サイトのうち、少なくとも 1つは、 Γ_8 基底状態でなければならない。最近の超音波実験より得られた弾性定数の温度依存性の実験結果からは、少なくとも 1つのサイトは、 Γ_8 基底状態であるという結論がでている⁴⁾。従って、強磁場磁化、INS 実験、超音波実験の 3つの異なる実験結果を総合すると 1つのサイトは、 Γ_8 基底状態であり、もう 1つのサイトは Γ_7 基底状態であると考えると矛盾しない。

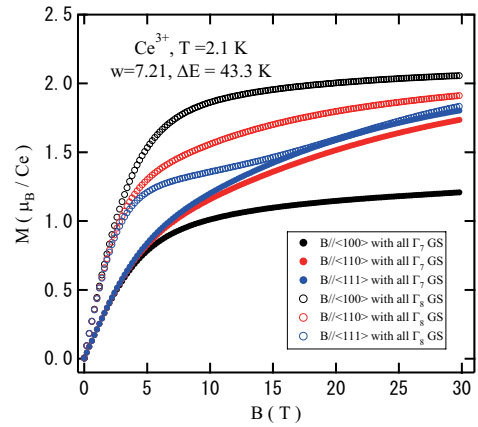


Fig. 3 Calculated high-field magnetization of 4f electrons in the Ce^{3+} state at 2.1 K.

4. まとめ

たとえ立方晶系のような対称性が高い場合でも、強磁場の印加により、磁気異方性が顕著となり、基底状態に関する知見が得られる事がわかった。本稿で取り上げた $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ の結晶場に関しては、まだ完全には理解されたとは言いが、少なくとも 2つのサイトが異なる基底状態を持っていると言える。一方、同じ結晶構造を持つ $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の場合、8c サイトと 4c サイトがともに Γ_8 基底状態をとると報告されており、非常に対照的である。今後、実験データを定量的に評価をすることで、 $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ の結晶場準位の詳細が明らかになるのではないかと期待している。

参考文献

- [1] T. Herrmannsdörfer et al., Materials Science Forum 443-444 (2004) 233.
- [2] S. Paschen et al., J. Mag. Mag. Mat. 316 (2007) 90.
- [3] H. Kitazawa et al., in preparation.
- [4] L. Keller et al., Physica B 259-261 (1999) 336.
- [5] T. Goto et al., private communication.

低次元磁性体 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の強磁場磁化過程

Magnetization curve at high magnetic field in the low-dimensional magnet $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$

上智大・理工 黒江晴彦、浜崎智彰、関根智幸
 Haruhiko Kuroe, Tomoaki Hamasaki, and Tomoyuki Sekine
 Dept. Phys., Sophia Univ.
 物質・材料研究機構 長谷正司、北澤英明
 Masashi Hase, Hideaki Kitazawa
 National Institute for Materials Science

Abstract:

We report the magnetization curve under magnetic fields up to 30 T at low temperatures in a tetrahedral spin chain system $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ single crystal. This material shows successive phase transitions to an antiferromagnetic phase at $T_N = 7.9$ K and a weak ferromagnetic phase at $T_c \sim 2.5$ K in low magnetic fields. With increasing magnetic field below T_N , a rapid increase of magnetization is observed at 19.3 T for $H//a$ and 17.5 T for $H//c$, respectively. On the other hand, there are not observed for $H//b$, which denies the spin flop transition, because the easy axis is almost parallel to the b axis. These rapid increase disappear above T_N . The magnetic moments are canted towards the ac plane by the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in the WF phase. Consequently, these rapid increase of magnetization at high magnetic fields are interpreted by a sudden rotation of the WF moment about the b axis.

Keywords: Magnetization, low-dimensional magnet, $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, Dzyaloshinskii-Moriya interaction
E-mail: kuroe@sophia.ac.jp

1. はじめに

$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ は結晶学的な b 軸方向に伸びた、三種類の Cu^{2+} イオンから形成された一次元スピン鎖を持つ。図 1 (a) に示すように、Cu1 の作る一次元反強磁性鎖 (交換相互作用 $J_4 \sim 250$ K) と、Cu2 と Cu3 が作るスピン・ダイマー (交換相互作用 $J_3 = 45$ K) が四面体構造を作る。幾何学的フラストレーションが、Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 相互作用と共存している事が特徴である。全てのスピンの $S = 1/2$ なので、量子揺らぎが顕著に現れる事が期待される。

この系は $T_N = 7.9$ K 以下で反強磁性転移を起こし、約 2.5 K 以下で弱強磁性的な性質を持った新しい相に転移する。[1]。結晶構造から図 1 (b) の様な二つの磁性鎖が存在し、Dzyaloshinskii ベクトル (D ベクトル) は図 1 (b), (c) のように交番化する。従って、各々の磁

性鎖では b 軸方向の反強磁性秩序の位相の違いにより、図 1 (b), (c) での case 1, case 2 のように、異なる向きの弱強磁性モーメントが生じ得る。2 K での 5 T 以下の磁化曲線を矛盾無く説明するためには、非常に弱い (0.01 – 0.03 T) a 方向の磁場で α, β 両方の磁性鎖が case 1 の状態になり、0.3 T 程度の c 方向の磁場の元では図 1 (b) での α の磁性鎖が case 2 の状態になり図 1 (b) での β の磁性鎖が case 1 の状態になる事が必要である。この様に、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ では弱強磁性的なモーメントが磁気的なエネルギーを下げるように、 b 軸方向の反強磁性モーメントの位相が変化する。

$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の強磁場下での物性研究については未だ報告例が無いため、我々は、この物質の強磁場下での性質を調べるために、28 T までの強磁場磁化過程を測定した。

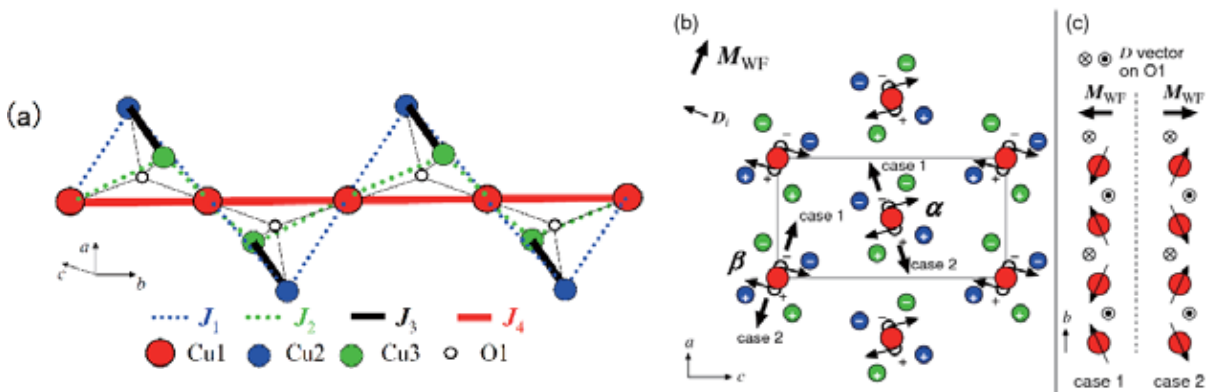


Fig.1 Schematic drawing of $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$.

2. 実験方法

NIMS のハイブリッド・マグネットを用いて、30 T までの引抜き法による強磁場磁化過程測定を行った。専用のクライオスタットにある 3 個の試料スペースに、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 単結晶試料を取付けた。軸は予め Laue 写真を用いて特定している。測定は最低温度(2.0 K, T_c 以下), 液体ヘリウム温度付近 (4.6 K, T_c と T_N の間), T_N 以上 (10.4 K)で行った。低温での二つの測定ではクライオスタット内部のヘリウム圧力を調節することで温調を行い、10.4 K での温調はクライオスタット内部のヒーターへ流す電流を調整することで行った。温度はクライオスタット内部に設置した CERNOX 温度センサーで測定した。

3. 結果と考察

図 2 の様に、 T_N 以下での $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の磁化曲線には磁化のジャンプが観測される。この現象が起こる磁場は方向により異なり、 $H//a$ では 19.3 T で、 $H//c$ では 17.5 T である。両者は再隣接 CuI イオン間に働く DM 相互作用の大きさ (20.8 K) と同程度である。この磁化のジャンプは DM 相互作用と関連している事が示唆される。

一方、 b 軸方向に磁場をかけた場合には、この磁化のジャンプは観測されなかった。反強磁性相でのスピンの b 軸(に近い方向)を向いているために T_c 以下の弱強磁性成分が ac 面内を向いているという事実を考慮すると、この磁化のジャンプは反強磁性状態に良く見られるようなスピン・フロップ転移ではない事がわかる。

4. まとめ

一次元四面体鎖 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の 30 T までの磁化過程を測定した。異方性を持った磁化のジャンプが ac 面内で観測され、その時の磁場に対応するゼーマン・エネルギーは、DM 相互作用の大きさと同程度であった。この磁化のジャンプは反強磁性体のスピン・フロップ転移とは違うものである。

参考文献

[1] T. Hamasaki *et al.*, Phys. Rev. B, 77 (2008) 134419.

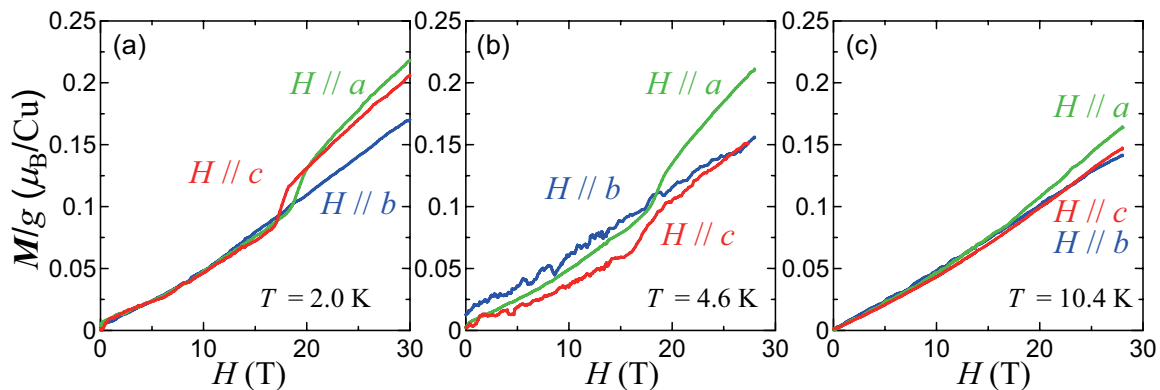


Fig.2 Magnetization curves in $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$.

ガーネット系磁性体 $\text{AgCa}_2\text{M}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ ($M=\text{Mn, Co and Ni}$) および $\text{NdPb}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ の磁化過程

Magnetization process in garnet magnets $\text{AgCa}_2\text{M}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ ($M=\text{Mn, Co and Ni}$) and $\text{NdPb}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$

物質・材料研究機構 寺田典樹、鈴木博之、北澤英明
Noriki Terada, Hiroyuki Suzuki, Hideaki Kitazawa
National Institute for Materials Science
産業技術総合研究所 阿波加淳司
Junji Awaka
AIST
室蘭工業大学 永田正一
Syoichi Nagata
Muroran Institute of Technology
Advanced Industrial Science and Technology

Abstract:

The magnetization measurements on garnets, $\text{AgCa}_2\text{M}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ ($M=\text{Mn, Co and Ni}$) and $\text{NdPb}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ are reported. Previously, we have identified the antiferromagnetic orderings of these compounds by neutron diffraction measurements. This time, in order to determine the exchange parameters and anisotropy, we performed the magnetization measurements. All samples measured show a Heisenberg spin-like magnetization process, where the saturation fields are 40 T (estimated) in $\text{AgCa}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ (ACMVO), 11.5 T in $\text{AgCa}_2\text{Co}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ (ACCVVO), 26.0 T in $\text{AgCa}_2\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ (ACNVO) and 23.5 T in $\text{NdPb}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ (NPMVO). Applying the Heisenberg spin Hamiltonian with the nearest neighbor exchange interaction to these results, we can determine the exchange constants as $J_{\text{ACMVO}} = -2.7$ K, $J_{\text{ACCVVO}} = -6.7$ K, $J_{\text{ACNVO}} = -5.0$ K and $J_{\text{NPMVO}} = -1.6$ K.

Keywords: garnet lattice, antiferromagnet, vanadium garnet, Heisenberg spin

E-mail: TERADA.Noriki@nims.go.jp

1. はじめに

$\text{AgCa}_2\text{M}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ ($M = \text{Mn, Co and Ni}$) および $\text{NdPb}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ は (以後それぞれ ACMVO, ACCVO, ACNVO, NPMVO と略す) は、ガーネット構造 ($\text{C}_3\text{A}_2\text{D}_3\text{O}_{12}$: C サイトがガーネット格子を形成) をもち、C サイトが非磁性で非希土類で A サイトのみが磁性をもつ稀な磁性体である。ガーネット磁性体では大抵 C サイトに希土類金属原子が入り、希土類スピンの反強磁性相互作用によってフラストレーションが生じ新奇な磁性を発現させる。C サイトと A サイトが両方とも磁性を持つ場合、その複雑な磁気特性を正しく理解するためには、フラストレーションを持つ C サイトスピン間の相互作用だけでなく、フラストレーションの無い A サイト同士の相互作用や、C サイトと A サイトの間の相互作用の理解が重要である。これらの試料は、室蘭工大の阿波加さん、永田先生によって合成された。今回我々は、交換相互作用の大きさを磁化過程から見積るために強磁場磁化測定を行った。

2. 実験方法

試料は粉末試料を用い、磁化測定は引き抜き法を用いて行った。また、測定温度は約 2 K であった。

3. 実験結果と考察

ACMVO, ACCVO, ACNVO, NPMVO の 2 K における磁化過程を Fig. 1 に示した。どの磁化過程にもスピントロップ的な磁化の飛びは観測されなかった。このことから、どの試料も磁気異方性は交換相互作用に比べて小さいことがわかった。よって最近接交換相互作用 + ゼーマン項というハイゼンベルグスピンのなハミルトニアン、

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{i,j} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) - g\mu_B \sum_i S_i H \quad (1)$$

を仮定しそれぞれの飽和臨界磁場 $H_{\text{sat}} = -zJS = g\mu_B$ より最近接交換相互作用定数 J を見積ると、 $J_{\text{ACMVO}} = -2.7$ K (Mn^{2+} : $S = \frac{5}{2}$, $g = 2$), $J_{\text{ACCVVO}} = -6.7$ K (Co^{2+} : $S = \frac{1}{2}$, $g = 3.5$), $J_{\text{ACNVO}} = -5.0$ K (Ni^{2+} : $S = 1$, $g = 2.28$), $J_{\text{NPMVO}} = -1.6$ K (Mn^{2+} : $S = \frac{5}{2}$, $g = 2$) (ACCMO, ACNVO, および NPMVO に関してはそれぞれ 30 T までの磁場で磁化が飽和し、それぞれ 11.5 T, 26 T, 23.5 T であった。また、ACMVO に関しても飽和磁化の値から臨界磁場を 40 T と予想して、交換相互作用を見積もった。)

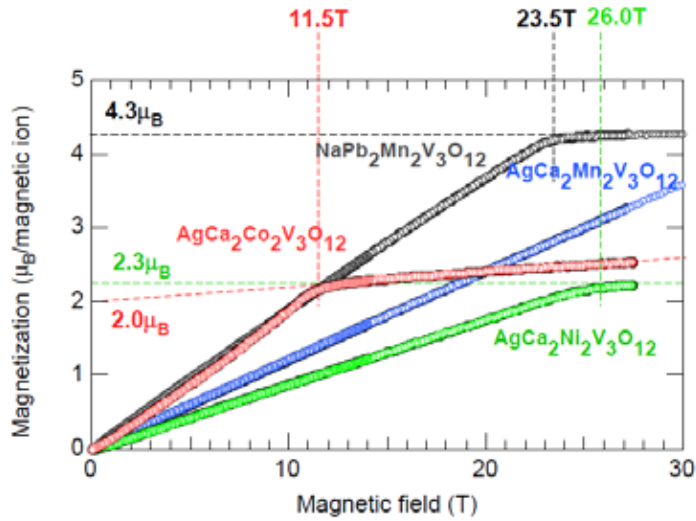


Fig. 1 Magnetization process in garnet magnets $\text{AgCa}_2\text{M}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ ($M = \text{Mn, Co and Ni}$) and $\text{NdPb}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$

3. まとめ

今回我々は、ガーネット系磁性体 $\text{AgCa}_2\text{M}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ ($M = \text{Mn, Co and Ni}$) および $\text{NdPb}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ の高磁場磁化測定を行った。どの試料も、ハイゼンベルグ的な磁化過程を示し、それぞれの飽和磁化の値から交換相互作用定数を決定した。これらの試料は中性子回折も行っており、今回の磁化測定の結果をコンシステントな結果であった。

ナノグラニューラー磁性薄膜における熱アシスト型軟磁性

Thermally assisted soft-magnetism in nano-granular films

^A物質・材料研究機構、^B電気磁気材料研究所

間宮広明^A、大沼正人^A、大沼繁弘^{A,B}、二森茂樹^A、古林孝夫^A

H. Mamiya^A, M. Ohnuma^A, S. Ohnuma^{A,B}, S. Nimori^A, T. Furubayashi^A

^ANational Institute for Materials Science

^BResearch Institute for Electric and Magnetic Materials

Abstract:

In granular films consisting of exchange-coupled ferromagnetic nanoparticles embedded in insulative matrix, we observe the correlated supersperomagnet-like phase with the thermally assisted soft-magnetic response.

Keywords: magnetic hystereses; thermal cycles; ferromagnetic ordering; spin-glasslike ordering; blocking

E-mail: MAMIYA.Hiroaki@nims.go.jp

1. はじめに

強磁性体のナノ粒子/ナノ結晶をマトリクス中に高密度に分散させると、マトリクスを介した強磁性結合により粒子間に強磁性相関が発達する。このとき、粒子の方位がランダムであれば、強磁性相関長内で磁気異方性が平均化され軟磁気特性が現れる[1,2]。近年の軟磁性材料の飛躍にこの効果は大きな役割を果たしてきたが、この手法で今後の機器高周波化に対応するにはマトリクスの絶縁性を高めて誘導損失を低減することが必須となる。これは強磁性結合を弱め、ランダム異方性との競合という未知の現象を引き起こす。そこで、本研究では、コバルトナノ粒子を酸化物中に分散させたグラニューラー薄膜を用いて、強磁性結合とランダム異方性の競合が生む現象の理解を試みた。

2. 実験

試料は、高周波マグネトロンスパッタ法により作製した。この試料は後述するように軟磁気特性を示し磁場に極めて鋭敏なので、これらの試料の磁氣的測定には物質・材料研究機構強磁場共用ステーションに設置された超低磁場オプション付超伝導量子干渉磁束計を利用した。

3. 結果と考察

作製した試料のうち、粒子密度が高く電気抵抗が概ね $10\text{m}\Omega\text{cm}$ 以下の膜では、 $2\text{K}\sim 300\text{K}$ の温度領域において保持力が数 Oe という典型的な軟磁気特性が観測された。これは、粒子間の強磁性結合が各々の粒子の磁気異方性に卓越しているために上述の異方性の平均化機構が働いた結果と理解できる。一方、より粒子密度が低く電気抵抗が $10\text{m}\Omega\text{cm}$ を上回る程度の抵抗値を示す膜でも、室温付近の磁化曲線には保持力は現れない。これは、粒子間隔の増大によって粒子間の強磁

性結合が弱まり、各々の粒子の磁気モーメントが熱的に自由に揺らぐ超常磁性状態となったためと考えられる。これに対して、これらの高抵抗膜の温度を下げると、保持力は数 kOe まで増大する。これまでに行われた同様の膜に対する通常の磁化測定でもこうした保持力の発生は観察されてきたが、温度依存性に急峻な変化も見出されなかったため、それは、ブロッキング温度 T_B 付近で超常磁性揺らぎが今度は各々の粒子の磁気異方性障壁により抑制されるために生じると理解されてきた。

ところが、観測磁場を 50mOe にまで下げこれらの試料の初磁化率を再測定すると、それは数千 μ_B の有効ボーア磁気モーメントをとまなうキュリーワイス則に従い、 T_B と考えてきた温度 T_C 付近で急激に増大することがわかった (図1)。これは、 T_C 近傍で超常磁性揺らぎの間に強磁性相関が発達していることを示唆する。そこで、この T_C での振舞を低磁場で詳細に調べると、線形/非線形磁化率はともにこの T_C に向けてべき乗で発散するようにふるまうこと、及び超常磁性揺らぎの特性時間もこの T_C に向けて臨界減速することがわかった。すなわち、超常磁性揺らぎはこの温度で臨界現象を伴う相転移により消失し、ナノ粒子の数千 μ_B という大きな磁気モーメントの間に何らかの秩序が生じていることが明らかとなった。

次に、新たに見出したこの秩序相の磁気特性を調べると、磁気応答の活性化体積は、最低温における粒子1個に相当する大きさから昇温にともない指数関数的に増大し、 T_C 近傍では粒子1万個相当の大きさに達することがわかった。これにともない、透磁率は1以下の大きさから1000近くまで増大し、逆に、保持力は温度に対して指数関数的に4桁以上減少する (図2)。従来から知られた保持力の機構では説明できないこのような温度特性は、ランダムな異方性により一様配向状

態が不安定となるアモルファス磁性体でも見出されており、この秩序相が通常の強磁性秩序とは異なる本質を持っていることが示唆される。

また、こうしたランダム異方性の影響は低磁場中の磁気応答にも現れる。すなわち、この秩序相ではスピングラス的なエイジング現象が観測され、磁氣的な準安定状態が多数存在することが明らかとなったのである。このように、今回見出した秩序相の振舞には、多くの点で強磁性結合とランダム異方性が競合する系であるアモルファス磁性体の相関スペロマグネット状態[3]の振舞と多くの共通点があり、グラニューラ薄膜の低温相でもそれに類した秩序が形成されていると考えることができる。ただし、相関スペロマグネット状態自身にも未解明の部分が多く、活性化体積や保持力の指数関数的温度依存性の起源を含め今後の研究の余地は大きい。

以上の結果をまとめると、コバルト基グラニューラ薄膜中のナノ粒子それぞれが有する巨大な磁気モーメント間の強磁性結合と個々の粒子固有のランダムな異方性が競合し、高温の超常磁性状態からある温度で相関スペロマグネットに類した秩序状態に相転移することが明らかとなった。そして、この秩序状態では、その機構は不明であるものの熱揺らぎによって外部磁場への応答が強められ、結果として高温で軟磁気特性が発現することがわかった。このような、従来から知られた異方性の平均化とは別の軟磁気特性発現機構の存在は、軟磁性材料設計に新たな可能性をもたらすに違いない。

参考文献

- [1] Y. Yoshizawa, S. Ogawa, and K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 6044.
- [2] G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.* **26** (1990), 1397.
- [3] 齊藤敏明, *日本応用磁気学会誌* **19** (1995) 692.

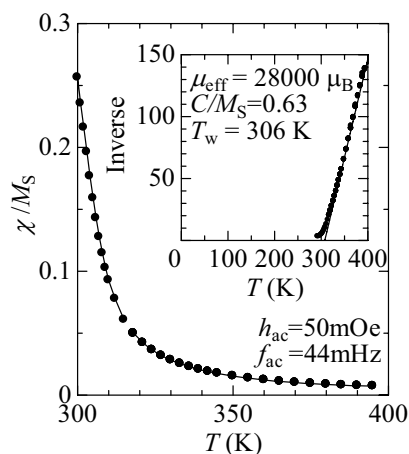


Fig.1 Initial susceptibility for the nano-granular film $(\text{Co}_{0.83}\text{Fe}_{0.04}\text{Pd}_{0.13})_{56}(\text{Si}_{0.31}\text{O}_{0.69})_{44}$.

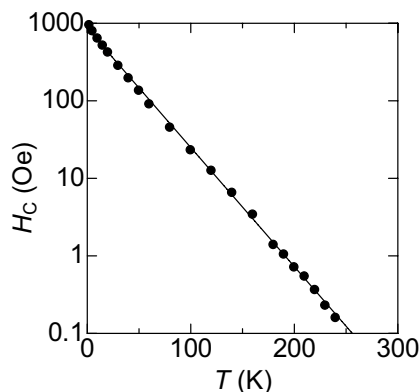


Fig. 2. Temperature-dependence of Coercivity H_C for the nano-granular film $(\text{Co}_{0.83}\text{Fe}_{0.04}\text{Pd}_{0.13})_{56}(\text{Si}_{0.31}\text{O}_{0.69})_{44}$.

4f 電子系化合物における NMAD スピングラス現象に関する研究

NMAD Spin Glass Behavior in 4f Electronic Compounds

東北大・金研 李徳新

Dexin Li

Institute for Materials Research, Tohoku University

物質・材料研究機構 二森茂樹

Shigeki Nimori

National Institute for Materials Science

Abstract:

We present the ac susceptibility measurements on the ternary intermetallic compounds Pr_2CuSi_3 and Nd_2CuSi_3 . Both the real and imaginary components show a frequency dependent peak at $T_m=9.8$ K for Pr_2CuSi_3 and $T_m=9.8$ K for Nd_2CuSi_3 with evident ferromagnetic characters even for Nd_2CuSi_3 that has been reported to exhibit an antiferromagnetic phase transition near 5 K. The shift of the ac susceptibility peak to higher temperature with increasing frequency is observed for both samples, which could be considered as important evidence for the formation of spin-glass states. However, for both samples the frequency shift rate of T_m is very small indicating the weak spin-glass effect. The observed magnetic behaviors are compared with those reported for the cluster glass compound Ce_2CuSi_3 .

Keywords: Pr_2CuSi_3 , Nd_2CuSi_3 , spin glass, ac susceptibility, irreversible magnetism

E-mail: dxli@imr.tohoku.ac.jp

1. Introduction

Spin-glass (SG) behavior found in many ternary intermetallic compounds has attracted much attention in recent years. A typical group among these compounds is the f-electron systems with 2:1:3 compositions. The crystal structure of most of the 2:1:3 compounds is derived from the hexagonal AlB_2 -type. An important feature characteristic of this structure is the existence of disordering nonmagnetic atoms and triangular structure of magnetic atoms, which are considered to be favorable for the formation of SG state. Compounds $R_2\text{CuSi}_3$ ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) being considered to crystallize in the AlB_2 -type structure represent the new subjects of studies among the nonmagnetic atom disorder (NMAD) 2:1:3 systems. We have observed the evident random spin freezing behavior with short-range magnetic order in Ce_2CuSi_3 , Pr_2CuSi_3 and Nd_2CuSi_3 , however, are reported to exhibit a ferromagnetic phase transition at $T_C=10$ K and an antiferromagnetic order at $T_N=5$ K, respectively, based on the dc susceptibility, specific heat and electrical resistivity measurements. Below T_C/T_N , irreversible magnetism is observed for both systems like that usually observed in SG materials. Considering that ac susceptibility could offer a good criterion for distinguishing a canonical SG from a SG-like material, we have performed ac susceptibility measurements at various frequencies on polycrystalline compounds Pr_2CuSi_3 and Nd_2CuSi_3 to explore the possible SG effect. Here, we present the experimental results and compare the observed magnetic behaviors with those of the glass compound Ce_2CuSi_3 .

2. Experimental

Polycrystalline samples of Pr_2CuSi_3 and Nd_2CuSi_3 were prepared by melting high-purity starting elements in a 4-electrodes arc furnace followed by homogenization at high temperature ($500^\circ\text{C} \times 168$ h + $750^\circ\text{C} \times 168$ h for Pr_2CuSi_3 , $950^\circ\text{C} \times 480$ h for Nd_2CuSi_3) in evacuated sealed quartz tubes. The x-ray powder diffraction lines can be indexed based on the AlB_2 -type structure model (space group $P6/mmm$) with lattice parameters $a=4.054$ Å, $c=4.260$ Å for Pr_2CuSi_3 and $a=4.048$ Å, $c=4.225$ Å for Nd_2CuSi_3 . The temperature dependence of ac susceptibility was measured using a SQUID magnetometer.

3. Results and Discussion

AC susceptibility measurements of Pr_2CuSi_3 and Nd_2CuSi_3 were performed at frequency range of $0.1 \text{ Hz} \leq \omega/2\pi \leq 1000 \text{ Hz}$. The data of in-phase component $\chi'_{ac}(T)$ are illustrated in Fig. 1 for Pr_2CuSi_3 and in Fig. 2 for Nd_2CuSi_3 . A frequency-dependent pronounced maximum is observed around a characteristic temperature $T_m(\omega)$ for both samples. The T_m value is determined to be 9.79 and 5.57 K at $\omega=0.1$ Hz, which shift to 9.82 and 5.61 K at $\omega=1000$ Hz for Pr_2CuSi_3 and Nd_2CuSi_3 , respectively. The shift to higher temperature of the peak position in $\chi'_{ac}(T)$ curve with increasing ω could be considered as important evidence for the existence of random spin freezing effect in Pr_2CuSi_3 and Nd_2CuSi_3 . However, the frequency shift rate of T_m in both samples is small. Using expression $\delta T_m = \Delta T_m / (T_m \Delta \log \omega)$ (it is often used to distinguish a SG material from a SG-like system), the

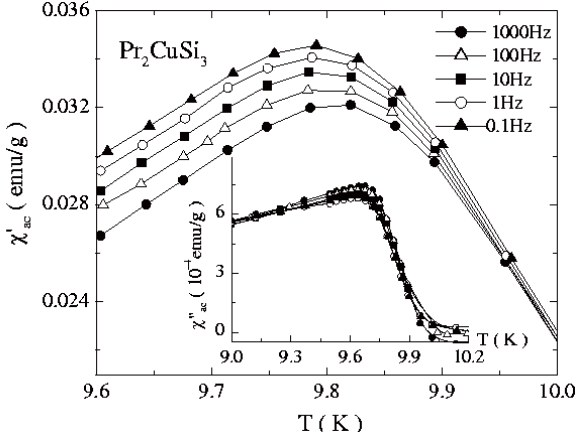


Fig. 1 Temperature dependence of the real component of ac susceptibility for Pr_2CuSi_3 at various frequencies.

frequency shift rate is determined to be $\delta T_m = 0.001$ for Pr_2CuSi_3 and $\delta T_m = 0.002$ for Nd_2CuSi_3 . These values are roughly one order of magnitude smaller than δT_f (the frequency shift rate of spin freezing temperature) reported for the cluster glass compound Ce_2CuSi_3 and other typical NMAD SG systems. In addition, the $T_f(\omega)$ data of Ce_2CuSi_3 can be fitted to the standard expression of critical slowing down, but this expression can not describe the $T_m(\omega)$ behavior of Pr_2CuSi_3 and Nd_2CuSi_3 . In this reason, we call the upward-shift of T_m with ω observed in these two compounds “SG-like behavior”.

On the other hand, in ref. 1 the peak appearing in temperature dependence of zero-field-cooled (ZFC) dc magnetization $M_{ZFC}(T)$ curve of Nd_2CuSi_3 at $T_m = 5$ K is considered to be of the antiferromagnetic origin. However, the imaginary component $\chi''_{ac}(T)$ (not shown here) of our ac susceptibility measurements for Nd_2CuSi_3 illustrates an evident peak near T_m suggesting the ferromagnetic character of the phase transition around T_m . In fact, the ferromagnetic behaviors of Nd_2CuSi_3 are also manifested as the monotonic increase in field-cooled (FC) dc susceptibility $\chi_{FC}(T)$ and the rapid rise of magnetization $M(H)$ at low-field side. These features are very similar to those observed for Pr_2CuSi_3 . Although the evident peaks appearing in $\chi'_{ac}(T)$, $\chi''_{ac}(T)$ and $\chi_{ZFC}(T)$ curves are also characteristic of SG materials, considering the larger peak appearing in specific heat $C(T)$ and the sudden drop in electrical resistivity $\rho(T)$ curves as well as the very small δT_m values obtained in this work, Pr_2CuSi_3 and Nd_2CuSi_3 should be considered as the “almost long-range” magnetic ordering systems with weak SG effect. In this sense, Pr_2CuSi_3 and Nd_2CuSi_3 are different from the cluster

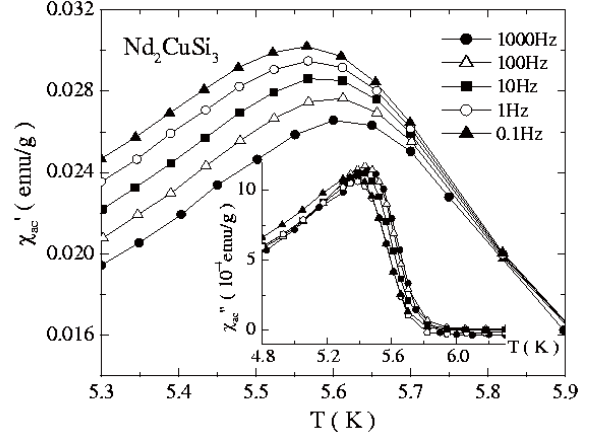


Fig. 2 Temperature dependence of the real component of ac susceptibility for Nd_2CuSi_3 at various frequencies.

glass compound Ce_2CuSi_3 that shows much evident SG effect. It should be mentioned that, very recently, the electron diffraction measurements reveal the existence of superlattice structure in our Pr_2CuSi_3 sample. This result suggests that a part of the nonmagnetic atoms seems to form an ordered structure in Pr_2CuSi_3 . The different degree of randomness may be responsible for the different magnetic features observed in Ce_2CuSi_3 , Pr_2CuSi_3 and Nd_2CuSi_3 .

3. Conclusion

Summarizing the experimental results mentioned above, the main finding in this work is that the ac susceptibility measurements offer an important evidence for the formation of SG-like state in both Pr_2CuSi_3 and Nd_2CuSi_3 in spite of its weak effect. Around $T_m = 9.8$ and 5.6 K, Pr_2CuSi_3 and Nd_2CuSi_3 exhibit an almost long-range magnetic order, respectively, with clear ferromagnetic characters near and below T_m . No antiferromagnetic behavior can be observed in ac susceptibility measurements even for Nd_2CuSi_3 . At this stage, we consider that the degree of randomness in $R_2\text{CuSi}_3$ may be different for different systems, which could result in the SG effect in Ce_2CuSi_3 , Pr_2CuSi_3 and Nd_2CuSi_3 with different strengths. A systematic investigation on the microstructure of $R_2\text{CuSi}_3$ including electron diffraction observation and high-resolution electron microscopy is progressing.

References

- [1] C. Tien and L. Luo, Solid State Commun. 107, 295 (1998).

CeRhSi₃ の高圧力下フェルミ面研究

Fermi-surface study on CeRhSi₃ under high pressure

物質・材料研究機構 寺嶋太一、木俣 基、宇治進也

T. Terashima, M. Kimata, S. Uji

National Institute for Material Science

東北大学 菅原徹也、木村憲彰、青木晴善

T. Sugawara, N. Kimura, H. Aoki

Tohoku Univ.

神戸大学 播磨 尚朝

H. Harima

Kobe Univ.

Abstract:

We have performed measurements of the de Haas-van Alphen effect (dHvA) in CeRhSi₃ up to a pressure $P = 29.5$ kbar with the field in the c direction. The observed Fermi surface suggests that Ce 4f electrons are itinerant even when antiferromagnetic order occurs. Effective masses decrease with P : no enhancement is observed as the antiferromagnetic transition temperature is reduced by the application of pressure.

Keywords: Fermi surface, de Haas-van Alphen effect, high pressure, heavy fermions

E-mail: TERASHIMA.Taichi@nims.go.jp

1. はじめに

Recently, Kimura et al. have reported superconductivity (SC) in a noncentrosymmetric heavy-fermion compound CeRhSi₃ under high pressure P [1]. At ambient P , it orders antiferromagnetically below $T_N = 1.6$ K with an incommensurate wave vector. The ordered moment lies in the c plane and is small, of the order $0.1\mu_B$. A P - T phase diagram has been derived from resistivity measurements (Fig. 1). T_N first increases with P and then decreases above ~ 8 kbar. It becomes equal to the superconducting transition temperature T_{SC} at ~ 24 kbar. T_{SC} peaks at 1.1 K near 26 kbar. At the same time, the initial slope dB_{c2}/dT at $T=T_{SC}$ of B_{c2} curves takes a maximum of 23 T/K. These two facts seem to indicate that the critical pressure P_c of the quantum phase transition (QPT) between the antiferromagnetic (AFM) and the paramagnetic (PM) phase is ~ 26 kbar. Anomalously high values of $B_{c2}(0)$ are observed for magnetic field $B \parallel c$; $B_{c2}(0)$ at 29 kbar may reach 30 T [1].

Ambient- P dHvA measurements have been reported for CeRhSi₃ and the reference compound LaRhSi₃ (La has no f electrons) [2]. dHvA frequencies and their field-orientation dependences are very different between the two compounds. This suggests that Ce 4f electrons are itinerant. However, it is difficult to draw a definite conclusion, e.g., by comparing dHvA frequencies with results of band-structure calculations, because so many finely-split frequencies are observed and modification of the FS by the opening of the gaps due to the incommensurate AFM order has to be considered.

In this study [3], we perform high- P dHvA measurements on CeRhSi₃ and provide further support for the view that the 4f electrons in CeRhSi₃ are itinerant even in the AFM

phase. The FS evolves continuously with P and, interestingly, the pressure and field dependences of effective masses are weak.

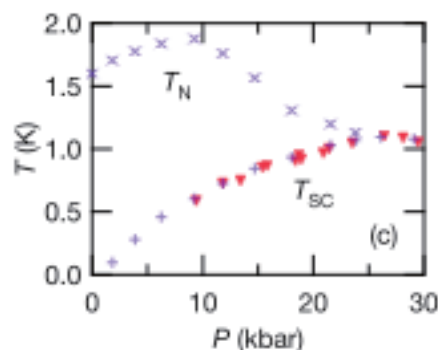


Fig.1.: P - T phase diagram of CeRhSi₃

2. 実験方法

The single crystal of CeRhSi₃ used in this study was spark-cut from a Czochralski-method-grown ingot. The residual resistivity ratio ($I \parallel c$) is 240. Ac magnetic susceptibility, the oscillatory (in B) part of which is due to the dHvA effect, was measured with pick-up coils in fields up to 17.8 T applied along the c axis at temperatures down to 0.03 K and pressures up to 29.5 kbar. In addition, dHvA oscillations in the reference compound LaRhSi₃ were measured at ambient P for various field directions in the (010) plane. Band-structure calculations were performed for LaRhSi₃ and CeRhSi₃ by the full-potential linearized augmented plane-wave method within the local-density approximation. For CeRhSi₃, 4f electrons of Ce were treated as itinerant and a PM state was assumed.

3. 実験結果と考察

inversion-asymmetry-split sheets: small hole, large hole, and electron sheets. These sheets explain experimental dHvA frequencies in the (010) plane of LaRhSi₃ very well: calculated and observed frequencies agree mostly within a few % for frequencies larger than 2000 T. In the dHvA spectrum for B // c [Fig. 2(a), top curve], the frequencies $a_{1,2}$ are from the electron sheets and the largest ones predicted for this field direction, while $b_{1,2}$ are from the large hole sheets.

The spectra of CeRhSi₃ at $P = 29.5$ kbar are distinctly different from the LaRhSi₃ spectrum [compare the top and second curves in Fig. 2(a)]. Especially, we note that the frequencies A and B in CeRhSi₃ are larger than $a_{1,2}$, the largest frequencies for the FS of LaRhSi₃. This strongly suggests that the FS volume of CeRhSi₃ at 29.5 kbar is larger than that of LaRhSi₃, including Ce 4f electrons. Although we have conjectured that $P_c \sim 26$ kbar and hence have assumed that CeRhSi₃ is PM at 29.5 kbar, one might argue that P_c in fields could be higher in the light of a recent report of field-induced antiferromagnetism in CeRhIn₅. In fact, even if CeRhSi₃ is AFM at 29.5 kbar, we can argue similarly for the itinerant f electrons. Suppose that CeRhSi₃ were an antiferromagnet with localized Ce 4f electrons. Then, its FS would be that of LaRhSi₃ but truncated by AFM gaps. dHvA measurements would find smaller orbits than original ones on the LaRhSi₃ FS because of the truncation and probably the original ones due to MB, but not larger ones like A and B.

According to the band structure calculations, as La is replaced with Ce, the small hole sheets disappear, and the large ones shrink, while the electron sheets expand. The frequencies A, B, and C can be attributed to the enlarged electron sheets. The former two will be on the $k_z = 0$ plane, while the last on the $k_z = p/c$ plane. The frequency D can be attributed to one of the shrunk hole sheets. (We, however, note that these assignments are tentative. The calculated and observed frequencies for B and C differ by $\sim 20\%$.) The appearance of the series of frequencies D, D+d, and D+2d suggests MB between the D orbit and others.

Fitting the theoretical thermal damping factor to experimental T-dependences of oscillation amplitudes in the field range $11 < B < 17.75$ T, we estimate the effective masses for the orbits B, C, and D at 21, 14.6, and $8.1m_e$, respectively. DHvA oscillations from the A orbit are too weak to determine the associated mass reliably: a very rough estimate is $\sim 50m_e$.

Although the frequency A is observed only at the two highest pressures, the frequencies B, C, and D can be traced down to low pressures. As P is lowered, they do not show any discontinuous change that may indicate the localization of the f electrons [Figs. 2(a) and (b)]. They exhibit only weak P dependences: $d \ln F / dP = \sim 2, -1.4, \text{ and } -2.2 \times 10^{-3}$

kbar⁻¹ for the frequencies B, C, and D, respectively. We stress that the observation of the B frequency at 11.8 kbar is most likely a sign that the Ce 4f electrons remain itinerant in the AFM phase (at least down to this P).

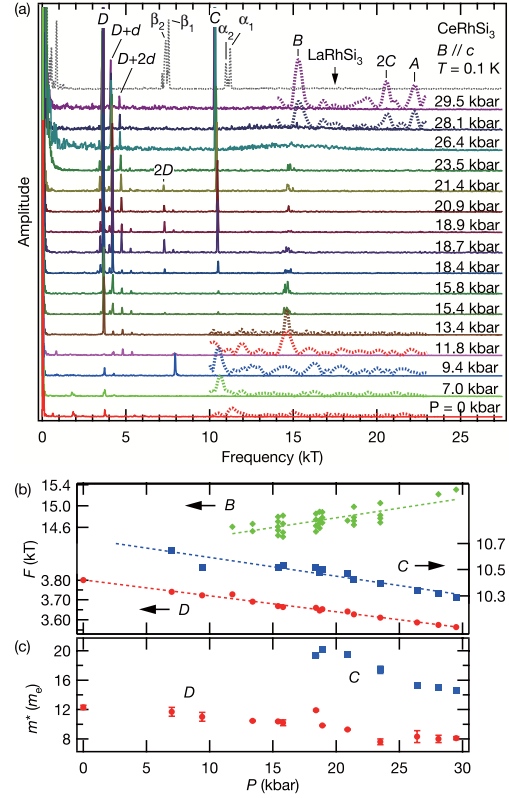


Fig.2.: (a) Fourier spectra of dHvA oscillations in LaRhSi₃ at ambient P (top curve) and CeRhSi₃ at various pressures. The thin dotted curve (LaRhSi₃) and the solid curves are Fourier transformations in the field range $11 < B < 17.75$ T, while the thick dotted curves shown for some pressures are based on narrower ranges in the high field side, typically $16.5 < B < 17.75$ T, to enhance weak high frequencies. (b) Pressure variation of the frequencies B, C, and D. The dotted lines show $d \ln F / dP = 2.4, -1.4, \text{ and } -2.2 \times 10^{-3}$ kbar⁻¹. (c) Pressure variation of the effective masses (in the units of the free electron mass) for the orbits C and D. The masses were determined from the T-dependences of dHvA oscillation amplitudes in the field range $11 < B < 17.75$ T.

4. まとめ

The dHvA spectra strongly suggest that Ce 4f electrons remain itinerant in the AFM phase of CeRhSi₃. No divergence of m^* is observed as a function of P, which is also compatible with the itinerant-f scenario for the AFM QPT.

参考文献

- [1] N. Kimura et al., PRL 95, 247004 (2005), PRL 98, 197001 (2007).
- [2] N. Kimura et al., Physica B 294-295, 280 (2001).
- [3] T. Terashima et al., PRB 76, 054506 (2007).

空間反転対称性の破れた重い電子系 CeRhSi₃ の上部臨界磁場

Upper Critical Magnetic Field of the Noncentrosymmetric Heavy-Fermion Superconductor CeRhSi₃

東北大学大学院理学研究科 菅原徹也、木村憲彰、青木晴善
T. Sugawara, N. Kimura, H. Aoki
Graduate School of Science, Tohoku Univ.
物質材料研究機構 寺嶋太一
T. Terashima
National Institute for Materials Science

Abstract:

CeRhSi₃ is a noncentrosymmetric heavy-fermion pressure-induced superconductor discovered in 2005 by N. Kimura *et al* [1]. It exhibits the antiferromagnetic order up to 2.6GPa while its superconducting transition occurs above 1GPa. We determined the temperature dependence of the upper critical magnetic fields($H_{c2}(T)$) at 2.8GPa for fields along the tetragonal a - and c -axes by measuring the resistivity. They are quite anisotropic: $H_{c2}(0)$ for $H \parallel c$ largely exceeds 20T whereas $H_{c2}(0)$ for $H \parallel a$ reaches 5.8T, although the BCS model predicts an isotropic upper critical magnetic field. The anisotropic H_{c2} with very high $H_{c2}(0)$ for $H \parallel c$ is explained by the anisotropic paramagnetic pair-breaking effect for noncentrosymmetric superconductors. CeRhSi₃ is probably the first example that the noncentrosymmetric structure strongly affects superconducting properties.

Keywords: noncentrosymmetric superconductor, heavy-fermion, CeRhSi₃
E-mail: t.sugawara@mail.cts.tohoku.ac.jp

1. はじめに

CeRhSi₃ は、Fig.1 に示すように正方晶 BaNiSn₃ 型の結晶構造をもつ、ネール温度 $T_N = 1.6$ [K] の重い電子系反強磁性体であり、2005 年に N. Kimura らによって発見された圧力誘起超伝導体である[1]。

Fig.1 からわかるように、CeRhSi₃ は結晶構造の空間反転対称性が破れているという従来の超伝導体にはない特徴をもつ。通常、超伝導の対波動関数はスピン部分と軌道部分に分けて考えるが、結晶構造の空間反転対称性が破れている場合はスピン-軌道相互作用によってエネルギーバンドの縮退が解けるため、スピン成分と軌道成分を分けて扱うことができない。したがって、CeRhSi₃ では通常とは異なる対波動関数を実現していると考えられており、空間反転対称性の破れに起因する新奇な現象が期待される。

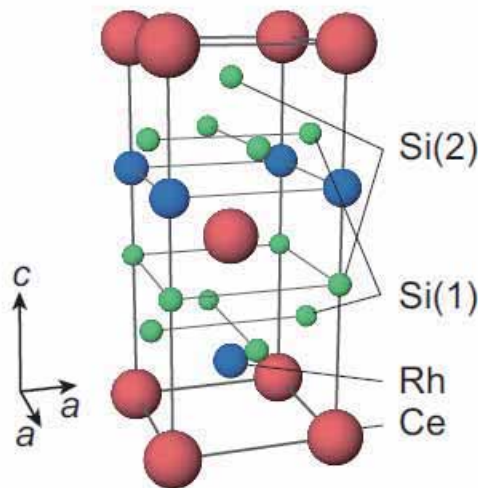


Fig. 1: Crystal structure of CeRhSi₃.

これまでの研究によって、超伝導転移温度 T_C は 2.6GPa で最大値 1.1K をとることがわかっており、またこの圧力で T_N と T_C が一致し、それ以降の圧力下では T_C のみが観測される。さらに a 軸と c 軸の上部臨界磁場 H_{c2} に異方性が観測され、 c 軸の H_{c2} は東北大学極低温科学センターの所有する超伝導マグネットの印加磁場の上限(16T)をはるかに超える振る舞いを見せている。

本研究では CeRhSi₃ の超伝導特性を実験的に明らかにするため、電気抵抗測定によって磁場中における超伝導の振る舞いを詳細に調べた。

2. 実験方法

CeRhSi₃ の a 長軸試料、 c 長軸試料それぞれに対して、2.8GPa の圧力下における電気抵抗を交流 4 端子法によって測定した。加圧には 2 層式ピストンシリンダーセルを用い、圧力媒体として 1-プロパノールと 2-プロパノールの 1:1 混合液を使用することで静水圧を発生させた。 $H \parallel c$ -axis の実験は物質材料研究機構の 20T 超伝導マグネット及び ³He クライオスタットを使用し、 $H \parallel a$ -axis の実験は東北大学極低温科学センターの 17T 超伝導マグネット及び希釈冷凍機を使用し実験を行った。

3. 実験結果と考察

Fig.2 に電気抵抗測定から求めた、2.8GPa の圧力下における $H \parallel a$ -axis 及び $H \parallel c$ -axis での H_{c2} の温度依存性を示す。両者の振る舞いは特に低温に向かって著しく異なり、 $\mu_0 H_{c2}(0)$ は $H \parallel a$ -axis で 5.8T、 $H \parallel c$ -axis で

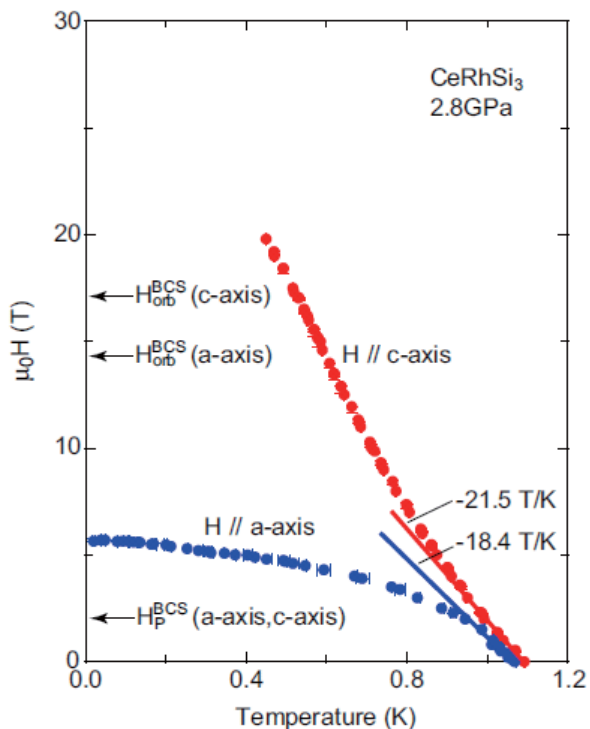


Fig.2: H - T phase diagram of CeRhSi_3 at 2.8 GPa for fields along the a - and c -axes.

20 T を優に超える結果となっている。 T_C が 1 K 程度にかかわらず上部臨界磁場が 20 T を超える物質は、この物質以外には同じ BaNiSn_3 型 Ce 化合物である CeIrSi_3 しか見つかっておらず[2]、他の物質群には存在しない。

一般的に $H_{c2}(0)$ は常磁性効果によるパウリリミット(H_p) と軌道効果によるオービタルリミット(H_{orb}) の 2 つによって規定されている。BCS 理論で予想されるこれらのリミット H_p^{BCS} 、 H_{orb}^{BCS} はほとんど異方性がないにもかかわらず、実験では極めて大きな異方性が観測されており、また a 軸、 c 軸ともに H_p^{BCS} を大きく超え、 c 軸では H_{orb}^{BCS} すらも大きく超えている。

そこで得られた実験結果に対し、空間反転対称性の破れの効果を取り入れて考えてみる。 CeRhSi_3 は c 軸方向の空間反転対称性が破れているために、 c 面内でエネルギーバンド(フェルミ面)の縮退が解かれる(Fig.3 上)。このとき、クーパー対を形成する電子のスピンの方向は c 面内に固定されるため、 $H // c$ -axis では常磁性対破壊は起きない。一方、 c 面内の $H // a$ -axis では常磁性効果が部分的に働くためにパウリリミットが存在するが、その大きさは BCS 理論で予想される値よりも高くなる(Fig.3 下)。このことは得られた実験結果とよく対応し、また H_p^{BCS} 、 H_{orb}^{BCS} の等方性を考慮すると、空間反転対称性の破れの効果のみによって上部臨

界磁場の異方性が生じている、つまりこの実験結果が空間反転対称性の破れの効果の実験的な証拠であると考えられる。

一方、空間反転対称性の破れによって $H // c$ -axis の H_{c2} はオービタルの効果のみで決まることになるが、 $H_{c2}(0) > H_{orb}^{BCS}$ 及び H_{c2} の温度依存性に関しては、強結合理論などでも説明がつかず、今後さらなる理論的検証と追加実験が必要である。

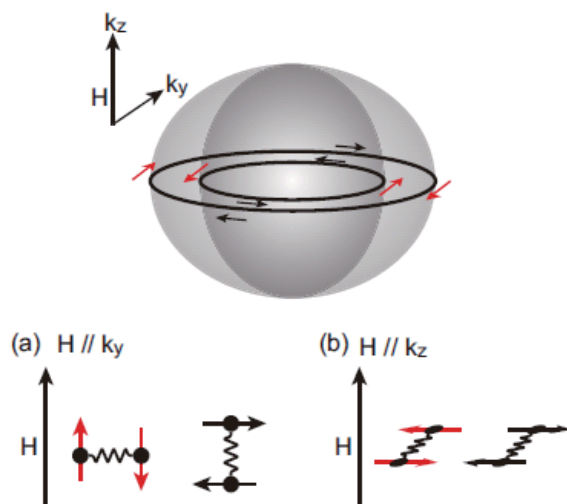


Fig. 3: Schematic illustration of the split of the energy band(Fermi surface) and the anisotropy of paramagnetic pair-breaking effect in noncentrosymmetric superconductors.

4. まとめ

本研究により、 CeRhSi_3 の上部臨界磁場は異方的で、特に c 軸方向では他の物質群にはない高い $H_{c2}(0)=T_C$ をもつことが明らかになった。上部臨界磁場の異方性は、空間反転対称性の破れを考慮した常磁性効果によって説明でき、この実験結果が空間反転対称性の破れの効果の実験的証拠であると考えられる。今後は磁場-温度相図の形状に焦点を当て、引き続き実験を行う。

参考文献

- [1] N. Kimura *et al.*, *Phy. Rev. Lett.* **95** (2005) 247004.
- [2] arXiv:cond-mat/07092199 v1 14 Sep 2007.

磁性有機導体(Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)₂]₂ のフェルミ面 II

Fermi surface of magnetic organic conductor (Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)₂]₂ II

筑波大数理物質^A, 物質・材料研究機構^B, 埼玉大理^C, 理研^D, CREST*
碓香織^{AB}, 山口尚秀^B, 木俣基^B, 原田淳之^B, 薩川秀隆^B, 寺嶋太一^B, 宇治進也^{AB},
高坂洋介^{CD}, 山本浩史^{D*}, 加藤礼三^{CD*}
K. Hazama^{AB}, T. Yamaguchi^B, M. Kimata^B, A. Harada^B, T. Satsukawa^B, T. Terashima^B, S. Uji^{AB},
Y. Kosaka^{C*}, H. M. Yamamoto^{D*}, R. Kato^{CD*}
Institute of Materials Science, University of Tsukuba^A
NIMS^B, Saitama University^C, RIKEN^D, CREST*

Abstract:

Since newly synthesized organic conductor (Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)₂]₂ has both localized electron spins and conduction electrons in the anion Ni(dmit)₂ layers, it has been expected that intriguing conducting properties arise from the bi-functionality. In order to investigate the electronic state, we have measured quantum oscillation measurement. This result reflects two different two-dimensional Fermi surfaces.

Keywords: Magnetic field, Ca²⁺, Capacitaion, Acrosome reaction, Guinea pig sperm

E-mail: sankai@nibio.go.jp

1. はじめに

有機導体の多くはアニオン（陽イオン）分子層とカチオン（陰イオン）分子層が交互に積み重なった積層構造をしているが、そのどちらかに局在スピンをもち磁性を示すものを磁性有機導体と総称している。λ-(BETS)₂FeCl₄ で観測される磁場誘起超伝導^[1]など、π-d 系磁性有機導体において伝導電子と局在スピンの相互作用に基づく興味深い物理現象が報告されている。近年、理研の加藤グループで合成された (Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)₂]₂ は、Fig.1 に示す分子構造をとっており、異なる積層方法をとった 2 種類の Ni(dmit) アニオン層(Layer II, Layer II)の間に絶縁カチオン層が挟まった構造をしている^[2]。これまでに報告されている π-d 系磁性有機導体とは異なり、アニオン層に伝導電子(Layer I)と局在スピンの両方が存在し、その相互作用により新規物理現象の発現が期待されている。我々はこれまでに、AMRO(角度依存磁気抵抗振動)測定を行い、(Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)₂]₂ が擬二次元フェルミ面をもつことを明らかにした。さらに詳細な電子状態を調べるため、量子振動の測定を行った。

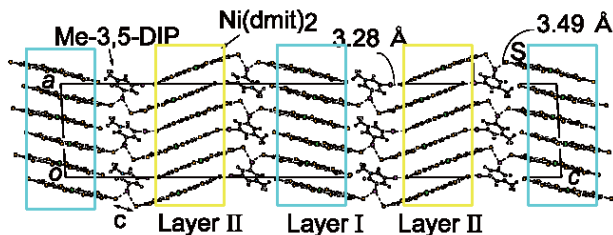


Fig.1 Crystal structure of (Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)₂]₂.

2. 実験方法

20T 希釈冷凍機/超伝導マグネットおよび 1 軸回転プローブを用いて、量子振動測定を行った。伝導面間方向 (c 軸方向) に電流を流し、Fig.2 に示すように四端子法により磁気抵抗を測定した。結晶軸と磁場角度の関係を Fig.2 に示す。

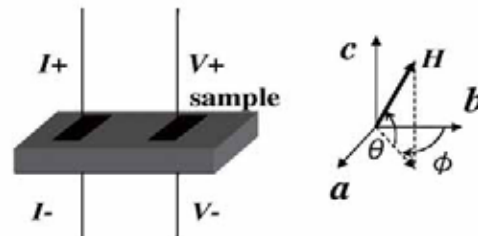


Fig.2 Sample and magnetic field angle.

3. 実験結果と考察

伝導面と垂直な方向に磁場をかけ、26mK で伝導面と垂直な方向の抵抗を測定した結果を Fig.3(a)に示す。低磁場で大きな負の磁気抵抗を示した後、10T 以上で抵抗が飽和する傾向が見られた。さらに、8T 以上でノード構造をもつ SdH 振動が観測され、観測された振動をフーリエ変換(FFT)すると、Fig.4 に示すように 2 本の周波数ピークが現れた。Fig.3(a)では振動構造がわかりにくいので、13T 付近で拡大した図を Fig.3(b)に示す。8T 以上ではこのような振動が観測されている。平均周波数 (2 本の周波数ピークの中心) は 4577[T]であり、1st ブリルアンゾーン(1BZ)の約 50%に対応する。これは、伝導層 (Layer II) におけるアニオン分子の平

均価数が 0.5 個であることに対応し、バンド計算結果と良い一致を示す。また、周波数の角度依存性は、Fig.5 に示すようにどちらも $F \propto 1/\cos \theta$ であった。伝導層の間に磁性層を挟んでいることから、内部磁場の効果により分裂した 2 枚の二次元フェルミ面が存在していると考えられる。量子振動測定は精度が高いため、AMRO 測定で確認できなかったフェルミ面の分裂を確認することができた。

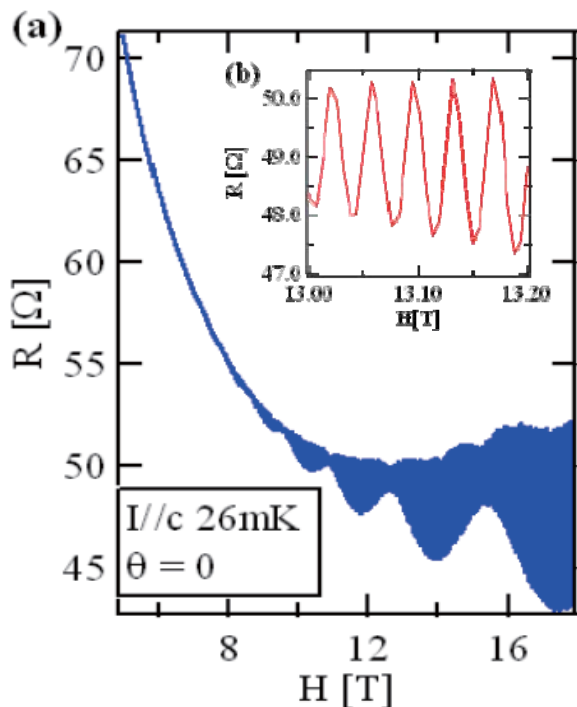


Fig.3 (a) SdH (Shobnikov-de Haas) oscillation. (b) Close-up of the oscillation from 13 T to 13.2 T.

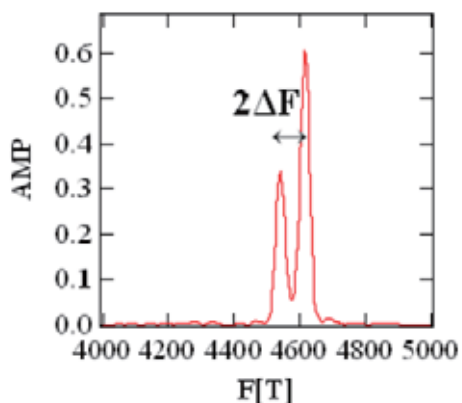
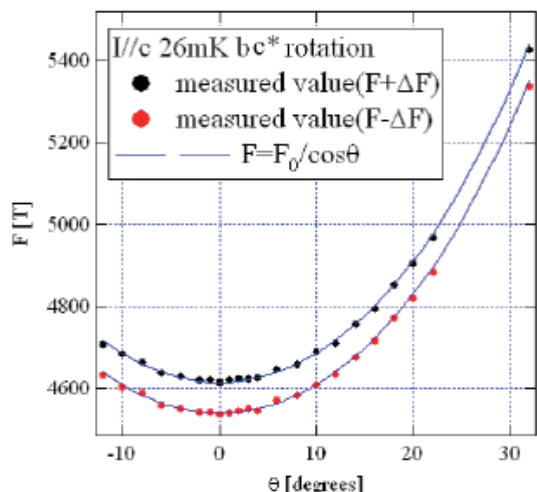
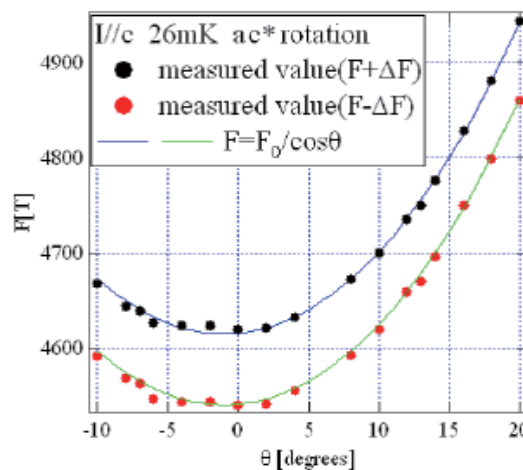


Fig.4 Fourier transform spectrum of the SdH oscillation.



(a) bc*rotation at 26mK



(b) ac*rotation at 26mK

Fig.5 Field angle dependence of frequencies.

4. まとめ

量子振動測定を行い、二次元フェルミ面の存在を確認した。量子振動から得られたフェルミ面は 1BZ の約 50% であり、バンド計算結果と良い一致を示す。さらに、量子振動の角度依存性が $F \propto 1/\cos \theta$ を示すことから、(Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)₂]₂ は内部磁場により 2 つに分裂した二次元フェルミ面をもつことがわかった。

[1] S. Uji, et al. Nature, 410 (2001) 908-910.

[2] Y. Kosaka, et al. JACS, 129(11) 2007 3054-3055.

CsOs₂O₆ のフェルミ面研究

Fermi-surface study on CsOs₂O₆

物質・材料研究機構 寺嶋太一、宇治進也

T. Terashima, S. Uji

National Institute for Material Science

東京大学 長尾洋平、山浦淳、廣井善二

Y. Nagao, J. Yamaura, Z. Hiroi

Univ. Tokyo

神戸大学 播磨 尚朝

H. Harima

Kobe Univ.

Abstract:

We have performed de Haas-van Alphen effect (dHvA) measurements and band-structure calculations for CsOs₂O₆. Sixteen dHvA frequency branches are observed in the (110) plane. The Fermi surface consists of hole and electron surface. The topology of the measured Fermi surface can be described by the band-structure calculations if slight rigid band shifts are incorporated. The electron surface has through holes in the <111> directions, indicating that the van Hove singularity is above the Fermi level unlike previously thought.

Keywords:

E-mail: TERASHIMA.Taichi@nims.go.jp

1. はじめに

The search for and the study of superconducting transition-metal oxides are certainly one of the most active areas in the solid state physics. The b-pyrochlore osmium oxides AOs₂O₆ (A = K, Rb, and Cs) joined the superconducting oxides club recently [1]: the superconducting transition temperature $T_c = 9.6, 6.3,$ and 3.3 K for A = K, Rb, and Cs, respectively. In this article, we report results of de Haas-van Alphen (dHvA) measurements and band-structure calculations for CsOs₂O₆ [2]. We determine the detailed shape of the Fermi surface by comparing the measured angular dependence of dHvA frequencies with band-structure predictions.

2. 実験方法

The single-crystal sample of CsOs₂O₆ used for the dHvA measurements was taken from a batch of crystals prepared in a way similar to that described in Ref. [3]. Very high quality crystals can be grown in this way as evidenced by a large residual resistivity ratio of 750 observed in another crystal from the present growth batch. The crystal axes of the sample were determined by X-ray diffraction. DHvA oscillations were measured with the field-modulation technique. The electronic band-structure of CsOs₂O₆ was calculated by using a full potential LAPW (FLAPW) method with the local density approximation (LDA) for the exchange-correlation potential.

3. 実験結果と考察

We performed two field sweeps at each field direction: one from $B = 7$ to 13.9 T, and the other from 14 to 17.5 T. We show Fourier transforms of dHvA oscillations in high symmetry directions, [001], [111], and [110], in Fig. 1.

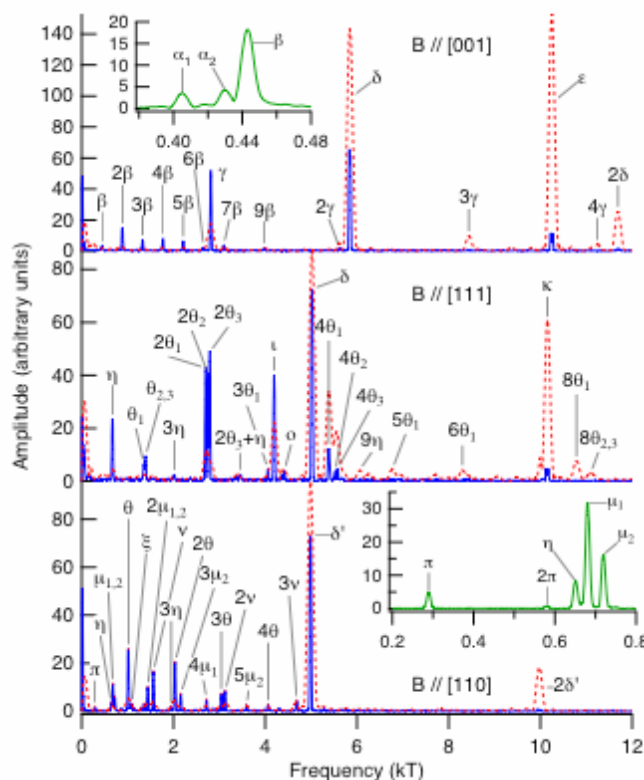


Fig.1.: Fourier spectra of dHvA oscillations in CsOs₂O₆ at $T = 0.05$ K for the high symmetry directions. The field ranges used are $7 < B < 13.9$ T (solid lines) and $14 < B < 17.5$ T (dotted lines). Fundamental frequencies are labeled with Greek letters, and '2b, 3b, etc. indicate the second and the third harmonic of b and so on. The insets show the spectra of long field sweeps specially performed to resolve finely spaced low frequencies: $3 < B < 17.5$ T for [001] and $4 < B < 17.5$ T for [110].

The spectra of the low-field sweeps (solid lines in Fig. 1) have a higher frequency resolution because of the wider $1/B$ range used, and also low-frequency oscillations are generally easier to see in the low-field spectra as explained above. On the other, the high-field spectra (dotted lines in Fig. 1) show high-frequency oscillations more clearly. We note that these spectra are rich in harmonic content, which is an indication of a good sample quality. The angular dependence of dHvA frequencies are shown in Fig. 2. Since some discrepancies were found between theoretical dHvA frequencies predicted by the original band-structure calculation and experimental ones, we tried some adjustments by shifting each band in energy while keeping the carrier compensation. Figure 2(b) shows the Fermi surface obtained by lowering band-111 by 1.1 mRy and raising band-112 by 0.5 mRy. Theoretical dHvA frequencies calculated from this Fermi-surface model explain experimental ones very well as shown Fig. 2(a). The electron surface has through holes in the $\langle 111 \rangle$ directions, indicating that the van Hove singularity is above the Fermi level unlike previously thought.

4. まとめ

We have performed detailed dHvA measurements and band-structure calculations for CsOs_2O_6 . By comparing the experimental angular dependence of dHvA frequencies with the calculated one, we have found that the topology of the Fermi surface can be described by the band-structure calculations if slight rigid band shifts are incorporated.

参考文献

- [1] Yonezawa et al., J. Phys.: Condens. Matter 16, L9 (2004), JPSJ, 73, 819 (2004), 73, 1655 (2004).
- [2] T. Terashima et al., PRB 77, 064509 (2008) .
- [3] Z. Hiroi et al., PRB 76, 014523 (2007).

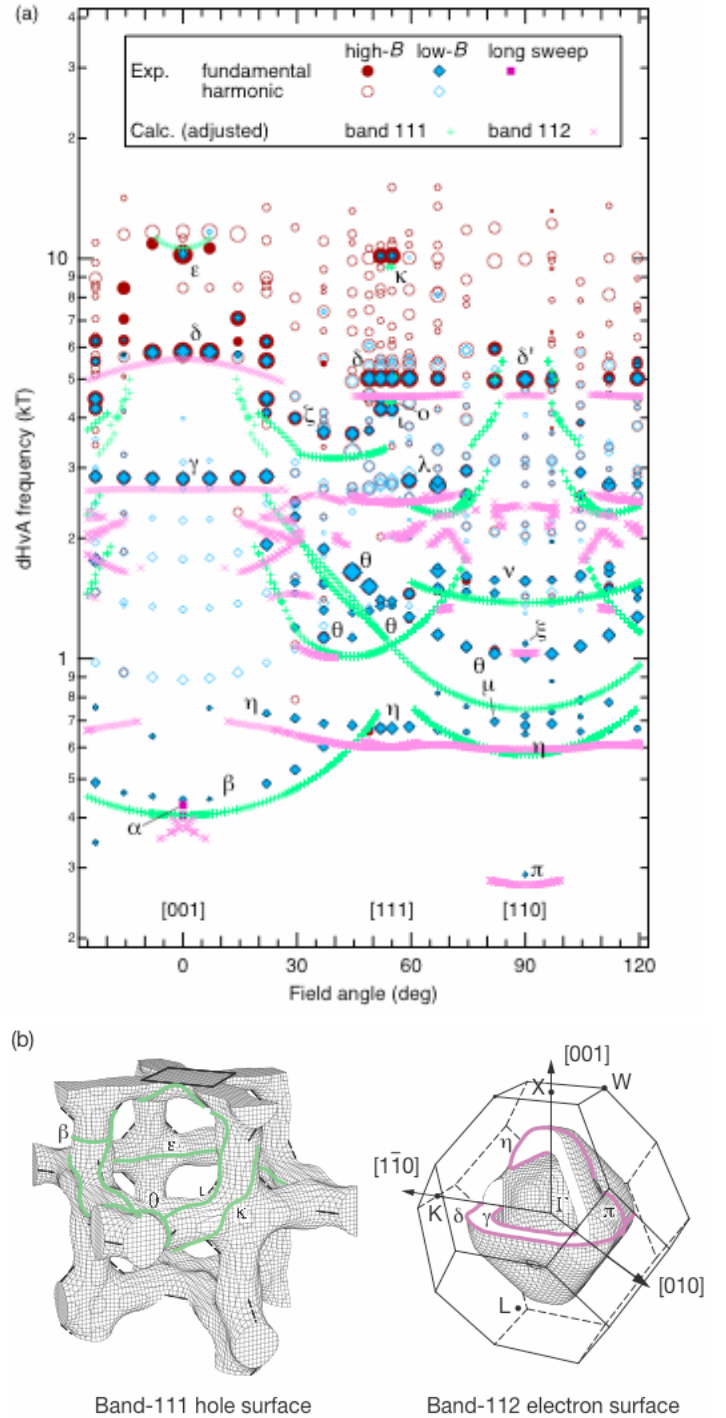


Fig.2.: (a) Angular dependence of dHvA frequencies. The circles and diamonds denote experimental frequencies determined from the high-field and the low-field sweeps, respectively. Fundamental frequencies are shown by filled symbols, while harmonics by open symbols. The sizes of the symbols are based on the amplitudes of dHvA oscillations. The squares indicate frequencies determined from the special long field sweeps. The Greek letters indicate the names of the frequency branches. The small + and x marks show frequencies predicted by the band-structure calculations, which yield the Fermi surface shown in (b). (b) The adjusted Fermi surface. To obtain this Fermi surface, the bands are slightly shifted in energy while the charge neutrality is kept (see text). The inner and outer sheets of the band-112 surface are connected, and through holes appear in the $\langle 111 \rangle$ directions.

ドメイン構造を有する 2 次元系有機超伝導体 κ_L -(DMEDO-TSeF)₂[Au(CN)₄](THF) のフェルミ面

Fermi surface of the layered organic superconductor κ_L -(DMEDO-TSeF)₂[Au(CN)₄](THF) with domain structures

東京工業大学 川本正、森健彦

Tadashi Kawamoto and Takehiko Mori

Tokyo Institute of Technology

物質・材料研究機構 山口尚秀、宇治進也

Yamaguchi Takahide, Taichi Terashima, and Shinya Uji

National Institute for Materials Science

理化学研究所 白旗崇、木船愛、吉野浩子、今久保達郎

Takashi Shirahata, Megumi Kibune, Hiroko Yoshino, and Tatsuro Imakubo

RIKEN

Abstract:

The Fermi surface of the layered organic superconductor κ_L -(DMEDO-TSeF)₂[Au(CN)₄](THF) with thick anion layers has been investigated, where DMEDO-TSeF is dimethyl(ethylenedioxy)tetraselenafulvalene. The Shubnikov-de Haas oscillations show a fundamental closed orbit with 24% cross sectional area and a magnetic breakdown orbit with 102% of the first Brillouin zone. This indicates that energy gaps open along the zone boundary due to the symmetry lowering originating from the structural phase transition.

Keywords: high magnetic field, organic superconductor, Shubnikov-de Haas oscillation

e-mail: kawamoto@o.cc.titech.ac.jp

1. はじめに

2次元系有機超伝導体では伝導を担うドナー分子層（伝導シート）とドナーから電子を引き抜くアニオン層（絶縁シート）が交互積層している。理研の今久保ユニットで開発された厚いアニオン層を有する新規な有機超伝導体 κ_L -(DMEDO-TSeF)₂[Au(CN)₄](THF)は結晶溶媒の THF が室温ではディスオーダーしているが[1]、 $T_d = 209$ Kで THF 秩序化による構造相転移を示し、低温では二つの単斜晶によるドメイン構造をとる(Fig.1) [2]。ドメイン構造を有し常圧で超伝導を示す有機超伝導体はこの物質だけである。この物質のフェルミ面は構造相転移による対称性の低下により、バンドの縮退が解けてゾーン境界でフェルミ面が分裂することが予測される。これは Fig.2 に示す α 軌道が観測される事で確定する。本物質のフェルミ面を実験的に明らかにするために行ったシュブニコフ・ドハース振動の結果を報告する。

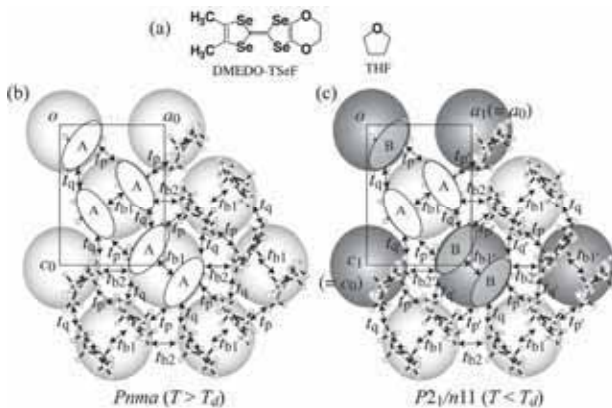


Fig. 1: (a) DMEDO-TSeF and THF molecules. Crystal structures at (b) $T > T_d$ and at (c) $T < T_d$.

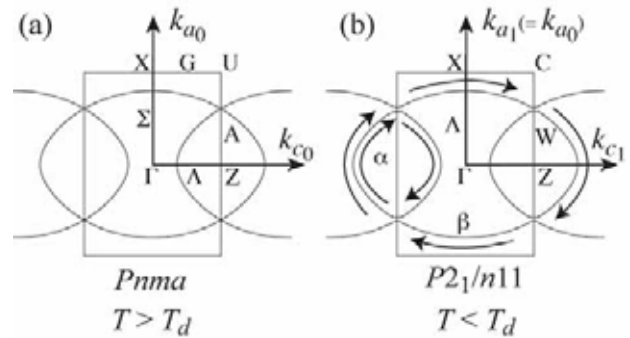


Fig. 2 Schematic drawing of the Fermi surfaces both at (a) $T > T_d$ and at (b) $T < T_d$.

2. 実験方法

κ_L -(DMEDO-TSeF)₂[Au(CN)₄](THF)の単結晶試料は電解結晶成長法により理研にて作成された[1]。シュブニコフ・ドハース (SdH) 振動の実験では宇治グループの一軸回転機構希釈冷凍機付き 20 T 超伝導マグネットを用いて四端子法により面間電気抵抗 (b^* 軸方向) を測定した。

3. 実験結果と考察

磁気抵抗を Fig. 3(a)に示す。15 T 以上の磁場で抵抗は振動している。振動成分は $1/B$ に対して周期的であり SdH 振動である。高速フーリエ変換(FFT)スペクトルから、振動の周期は α と β の2種類あることになる(Fig. 2(b))。 κ 型の塩では α 軌道の断面積(A_α)はトランスファー積分の異方性によって変化するが、 β 軌道の面積(A_β)は電荷移動量で決まる。電荷移動量がドナー1分子当たり+1/2 値の場合 β 軌道の断面積は第1ブリルアンゾーン的面積(A_{BZ})に等しい。バンド計算からは A_α/A_{BZ} は 26%と見積もられる。FFT ス

ベクトルから α 軌道に相当するものと β 軌道に相当するものの双方が観測されていることが分かる。これは構造相転移により k_c 軸に垂直なゾーン境界 Z-C 線でバンドの縮退が解けているという予測と一致する(Fig.2 (b))。 α 軌道と β 軌道の双方とも、SdH 周波数は印可磁場の伝導シート法線方向からの傾き角 θ に対して $1/\cos \theta$ で振る舞うことから、シリンダー状のフェルミ面であることが分かる(Fig.4)。実験から見積もった有効質量とディンクル温度を Table 1 に示す。

ドメイン障壁は伝導シートに平行に存在するために、印可磁場が伝導シートに垂直な方向($\theta = 0^\circ$)では明瞭な SdH 振動が観測されるが、 $\theta \geq 35^\circ$ では α, β 軌道ともに SdH 振動は全く観測されなくなる。ドメイン障壁間距離の目安は、X 線のピークプロファイルの全半値幅から見積もった相関長 $\lambda_\perp = 530 \text{ \AA}$ である。 $\theta = 35^\circ$ における実空間での a 軸方向のサイクロトロン半径は $r_a = 1800 \text{ \AA}$ である。実空間での伝導シート垂直方向の成分は $r_o = r_a \tan \theta = 1260 \text{ \AA}$ であり、これは相関長 λ_\perp より十分長くなっている。したがって、サイクロトロン軌道がある程度傾くと、ドメイン障壁による散乱の影響が大きくなり、SdH 振動が観測できなくなると考えられる。

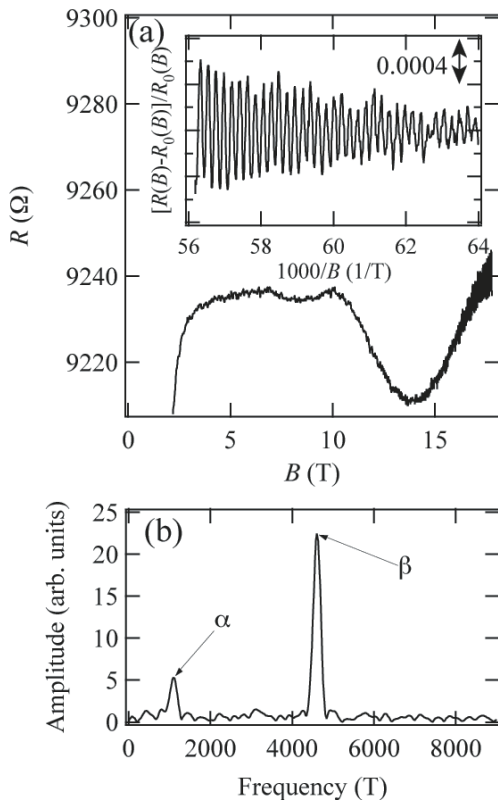


Fig. 3 (a) Magnetoresistance at 35 mK ($B // b^*$). (b) The FFT spectrum of the SdH oscillation.

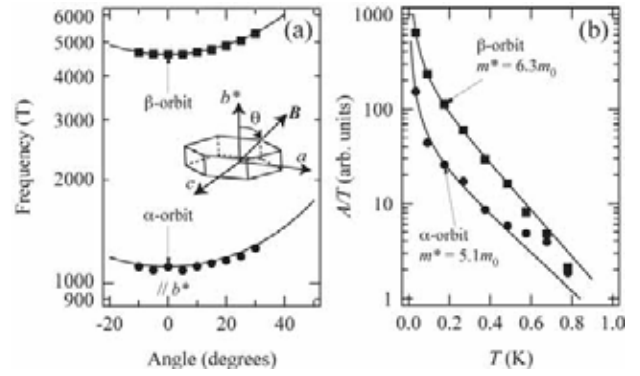


Fig. 4 (a) Angular dependence of the SdH frequencies and (b) mass plots.

Table 1. Shubnikov-de Haas frequency, cross-sectional Fermi-surface-area, effective cyclotron mass, and the Dingle temperature for the α and β orbits.

Orbit	F (T)	A_F/A_{BZ} (%)	m^*/m_0	T_D (K)
α	1.1×10^3	24	5.1	1.4
β	4.6×10^3	102	6.3	2.3

4. まとめ

ドメイン構造を有する 2 次元系有機超伝導体 κ_L -(DMEDO-TSeF) $_2$ [Au(CN) $_4$](THF) の SdH 振動の測定から、構造相転移による対称性の変化を反映したフェルミ面が存在することを明らかにした。伝導シートから 35° 以上傾いたサイクロトロン軌道が観測されないことは、ドメイン障壁が伝導シート平行方向に存在し、障壁間の伝導シートは綺麗な電子系を有することを意味している。

5. 参考文献

- [1] T. Shirahata, M. Kibune, and T. Imakubo, Chem. Commun. 1592 (2006).
- [2] T. Kawamoto, T. Mori, T. Kakiuchi, H. Sawa, T. Shirahata, M. Kibune, H. Yoshino, and T. Imakubo, Phys. Rev. B **76**, 134517 (2007).

有機伝導体における異常磁気伝導

Anomalous Magneto-Transport in Organic Conductors

木俣基^A, 山口尚秀^A, 薩川秀隆^A, 原田敦之^A, 裕香織^{AB}, 寺嶋太一^A, 宇治進也^{AB}, 今中康貴^A, 高増正^A,
山本浩史^C, 加藤礼三^C, 内藤俊雄^D, 稲辺保^D

^A物材機構, ^B筑波大, ^C理研, ^D北大

Motoi KIMATA^A, Takahide YAMAGUCHI^A, Hidetaka Sastukawa^A, Atsushi HARADA^A, Kaori HAZAMA^{AB}, Taichi TERASHIMA^A, Shinya UJI^{AB}, Yasukata IMANAKA^A, Tadashi TAKAMASU^A, Hiroshi YAMAMOTO^C, Reizo KATO^C,
Toshio NAITO^D, Tamotu INABE^D

^ANIMS, ^BUniversity of Tsukuba, ^CRIKEN, ^DHokkaido University

Abstract:

The high field physical properties of two kinds of charge ordered organic semiconductors have been measured at low temperatures. For θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄, simultaneous measurement of electron-spin-resonance (ESR) and electrical resistance have been performed. On the other hand, magnetoresistance and magnetic torque measurement have been performed for TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂. The increase of conductance associated with the ESR spin reversal was observed in the former compound at low temperatures, but the detailed feature has not been specified yet. In the latter compound, very large magnetoresistance associated with the change of magnetic torque was observed. This result suggests that the magnetoresistance is originated from some magnetic phase transition.

Keywords: Electron-spin-resonance (ESR), Large magnetoresistance

E-mail: KIMATA.Motoi@nims.go.jp

1. はじめに

近年従来から知られる低次元有機伝導体に磁性イオン等を導入した系において、磁場誘起超伝導や巨大な磁気抵抗などの磁性と伝導の結合した現象が発見され興味を集めている。そこでは、局在モーメントと相互作用する伝導電子が主役を演じ、局在スピン-伝導電子間の相互作用が重要な役割を担っていると考えられている。しかし、このような系において電気伝導が具体的にどのようにスピン状態に依存するのかといったことはあまり明らかになっていない。我々は局在モーメントを電子スピン共鳴 (ESR) によって制御した場合に、伝導がどのように変化するかを調べることが局在スピン-伝導電子間の相互作用をより詳細に調べることにつながると考え、装置開発を含めた研究を行っている。今年度は二種類の有機伝導体 θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ および TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ の測定を行った。これらの塩はいずれも基底状態が電荷秩序状態であると考えられる有機半導体である。現在までの研究で θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ については ESR と電気抵抗の同時測定を行い、TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ については磁気抵抗測定と磁気トルク測定を行っている。

θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ は遷移金属イオンが結晶中に存在するような典型的な磁性有機伝導体では無いが、低温で巨大な正の磁気抵抗が観測され、それを説明するモデルとしてパウリの排他原理に起因するスピンプロックード効果が提案されている[1]。即ち、外部磁場によってスピンの偏極され同一のスピン量子数を

もつ電子の数が増えると、パウリの原理によって伝導が阻害されるというモデルである。もし仮にこのモデルが正しいとすれば ESR によるスピン反転によって伝導の阻害が緩和されると考えられ、ESR によるスピン反転によって伝導度が増大すると考えられる。

また、TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ においては 20K までの比較的高温領域で巨大な負の磁気抵抗が観測されることが知られていたが、その起源は明らかになっていなかった[2]。そこで今回はその起源を明らかにする目的で 1.5K までの低温領域で測定を行った。

2. 実験方法

θ -(BEDT-TTF)CsZn(SCN)₄ における ESR と電気抵抗の同時測定は 17T 超伝導マグネット, Millimeter Vector Network Analyzer (MVNA) を用いて空洞共振器摂動法によって行った。測定は電気抵抗測定と ESR を組み合わせた物であり、電極を付けた試料を空洞共振器の中に挿入して測定を行う。測定可能な温度周波数範囲は、0.5-300 K および 50-100 GHz 程度である。TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ の測定には 20T 超伝導マグネットを用いた。磁気抵抗測定は基本的に二端子法を用いて行い、磁気トルク測定は市販のマイクロカンチレバーを用いて行った。測定温度範囲は 30-1.5K である。

3. 結果と考察

Fig.1(a)は θ -(BEDT-TTF)CsZn(SCN)₄ における ESR 吸収スペクトルの温度依存性である。わずかな共鳴磁場のずれは空洞共振器の共振周波数の温度依存性に起因

する物であると考えている. この ESR 測定と全く同時に測定した伝導度の磁場依存性が Fig.1(b)である. このように ESR に対応する磁場で電気伝導度の増大が観測された. この結果はパウリ原理によるスピンドロケット効果モデルの正当性を裏付けているように考えられるが, 実際は, スピン格子緩和を通じた試料温度の増大の効果なども考慮する必要があると考えられ, 伝導度増大の原因はそれほど自明ではなく, さらに詳細な研究が必要であると考えられる.

Fig. 2 に TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ の磁気伝導度の温度依存性を示す. 20K 以下の温度領域で巨大な正の磁気伝導 (負の磁気抵抗) が観測されるが, その変化は温度の減少とともにさらに大きくなり, 10K 以下では電気抵抗が 18T までの磁場で 4 桁以上変化する超巨大磁気抵抗を示す. また, 1.5K では 15T 付近で急激な変化を伴う. Fig.3 は本系の磁気トルク曲線の温度依存性である. トルク曲線の一次微分 (内挿図) から明らかなように, 磁気トルクにも 15T 付近に異常が現れる. このことは, 本系の磁気抵抗が何らかの磁気相転移に起因する物であることを示唆している. しかしこの磁気相転移の性質は, 磁気的な基底状態がよく分かっていないこともあり, 明らかにはなっていない. 今後, ESR 測定などによる基底状態の解明が必要である.

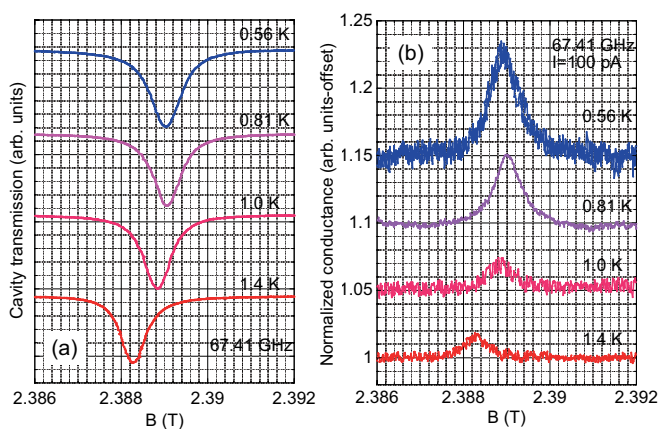


Fig. 1. (a) Temperature dependence of ESR spectra for 67.41 GHz. (b) Simultaneously measured normalized conductivity at same temperatures.

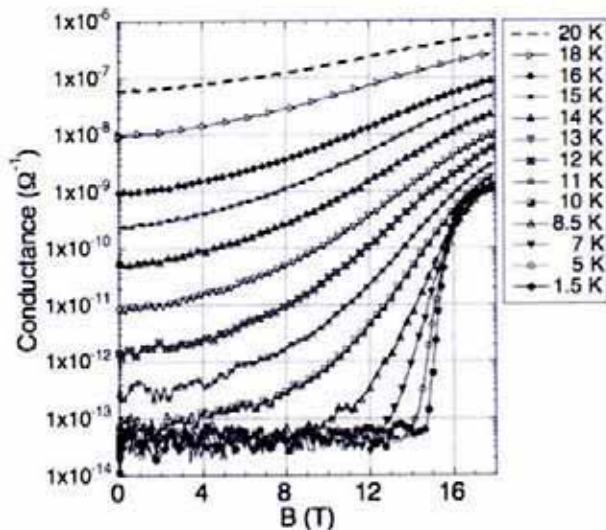


Fig.2. Temperature dependence of magnetoconductance in TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂.

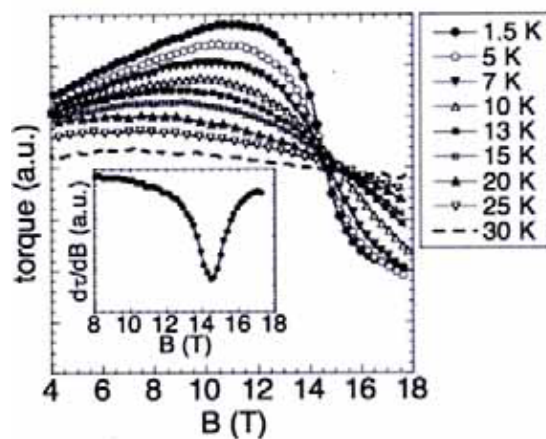


Fig.3. Magnetic torque curve of TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ at various temperatures.

4. まとめ

今回, 二種類の有機伝導体, θ -(BEDT-TTF)CsZn(SCN)₄ と TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ 低温強磁場中での物性測定を行った. 前者については ESR と電気抵抗の同時測定を行い, ESR に対応する磁場で, 電気伝導度が増大する様子を観測した. 後者については従来報告よりもさらに低温領域での測定を行い, 巨大な磁気抵抗の起源が何らかの磁気相転移に因るものであることを初めて明らかにした.

文献

- [1]Y. Takahide et al., Phys. Rev. Lett. **98**, 116602 (2007).
- [2]N. Hanasaki et al., J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 033703 (2006).

InN の超伝導特性の解明

Study of the superconductivity of InN

東海大学情報理工学部 犬島 喬

Takashi Inushima

Department of Electronics, Tokai University

物質・材料研究機構 宇治進也、高野義彦

Shinya Uji, Yoshihiko Takano

National Institute for Materials Science

Abstract:

Ac susceptibility of superconducting InN was measured by the use of double 10,000 turn sampling coils together with a 20 T magnet system equipped with a He3 refrigerator, from room temperature to 0.3 K. All the investigated InN samples showed strong susceptibility changes below 9 K. However, there was a similar resistivity change when measured without samples, suggesting that the signals were from the sampling coils.

Keywords: InN, ac susceptibility, Meissner effect

E-mail: inushima@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

1. はじめに

InN は 1972 年にスパッタ法で作成されて以来、数多くの研究がなされ、その禁止帯幅は 1.9 eV と見なされてきた。しかし 2002 年に MOCVD 或いは MBE 成長 InN を用いて、禁止帯の値を決定する発光が観測された。その後各地でこの追試実験が行なわれ、InN の禁止帯幅として 0.7 eV が広く認められるようになった。しかしこの InN の半導体特性は疑問な点が多い。すなわち、その光学吸収端では励起子発光が観測されず、ラマン散乱の実験では自由電子と c-軸方向に振動する光学フォノンとの相互作用が観測されず、また、赤外反射から見積もった電子の有効質量も異常な値を示す。更に我々は、禁止帯幅が 1.0 eV 程度の InN は 3.4K 以下で超伝導になること、更にその超伝導は第 2 種であり、且つ異方性の強い電子構造に基づく超伝導であることを 2001 年に報告した。

我々はこれまでの研究で、モット転移を生ずる電子濃度を決定し、シュブニコフ振動測定によるフェルミ球の形状の電子濃度依存性等、InN の半導体としての特性を報告してきた。一方、InN の超伝導特性として数多くの InN 試料を測定した結果、ある特定の電子濃度範囲で超伝導が発現することが分かった。また超伝導を示す InN の電子構造をシュブニコフ・ドハース振動により初めて観測し、InN のフェルミ球は六方晶 InN 中の 2 次元 a-b 面内に発生する部分と結晶全体に広がる等方的フェルミ球との合成になっていることを明らかにした。更に InN の超伝導は a-b 面内 In のナノチャンネル構造が作り出しており、結晶の乱れや不純物によりこの特性を失う特徴を持つことを見出した。

しかしながらこれまでの測定では InN のマイスナー効果は観測されず、そのため InN の超伝導特性に関し

て必須の情報が得られていない。今回物質・材料研究機構の協力を得て、強磁場共用ステーションの 20 T マグネットで交流帯磁率を測定することで超伝導を示す InN のマイスナー効果の測定を試みた。

2. 実験方法

本研究では内外の InN 研究者の協力を得て、MOCVD と MBE 成長 InN(電子濃度 $10^{17}\sim 10^{19}\text{cm}^{-3}$)の交流帯磁率を測定した。測定した InN の移動度は $700\sim 1000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ であり、1~2 K で超伝導相転移をしめす。測定に用いた InN 結晶はいずれも金属 In 相を持たず、その c 軸が基板面に垂直である。エピ基板は C 面サファイアである。フォノン構造、キャリア数、発光特性等の実験により今回の試料の諸特性を確認後、極低温における交流磁気抵抗測定をダブル 10,000 巻きのピックアップコイルにより実施した。励起磁場は 5 ガウス、17 Hz である。測定に用いたロックインアンプは Stanford Research 製 SR830、積分時間 300msec で行った。

3. 実験結果と考察

今回測定した InN はいずれも 10K 以下において超伝導相転移に伴う帯磁率の異常を示した。図 1 に今回の測定に用いた試料 R1044 の交流帯磁率の温度変化を示す。超伝導マグネットの記憶効果により、0.05T 原点がずれているが、信号は対称であり、信号の極小は帯磁率の変化の変極点に対応し、マイスナー効果による超伝導相への磁場の侵入に対応している。次に試料 Y222E の測定結果を図 2 に示す。この 2 つの試料の電気抵抗測定による超伝導相転移温度は 2 K 以下であるが、図 3 に示すように交流帯磁率測定の結果は 9K 程度になり、しかもほとんど同じ結果となった。このため試料

をセットせず、コイルのみの温度変化を測定した。その結果を図4に示す。試料が無くてもまったく同じ信号が観測されたことから、今回測定した信号はInNのものではなく、コイルに含まれる超伝導成分のマイスナー効果によることが分かった。

3. まとめ

今回物質・材料研究機構の協力を得て、強磁場共用ステーションの20 Tマグネットで交流帯磁率を測定することで超伝導を示すInNのマイスナー効果の測定を試みたが、準備不足のためInN本来の磁気帯磁率を測定することが出来なかった。

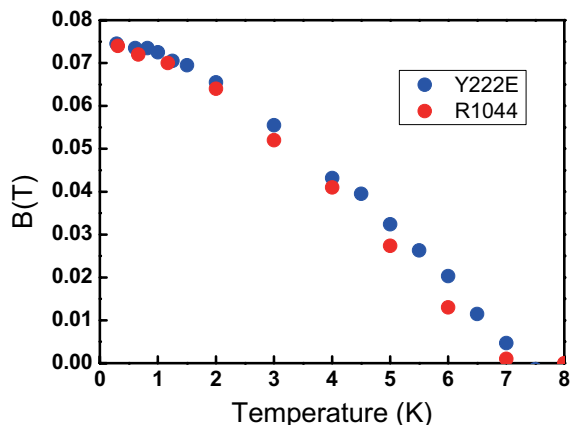


Fig.3 Temperature dependence of the susceptibility minimum vs. the applied magnetic field.

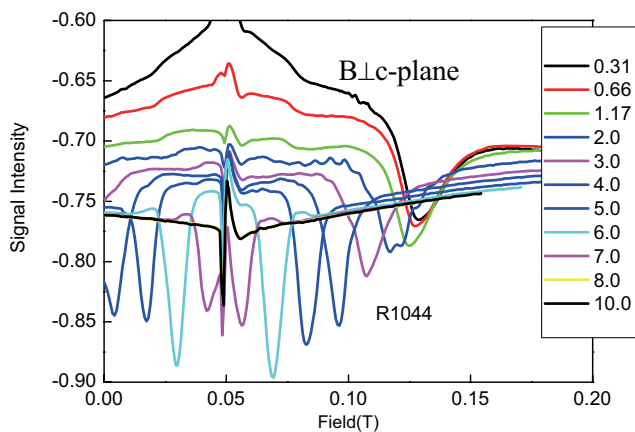


Fig.1 Temperature dependence of ac susceptibility signals vs. the field of InN (R1044, $T_c=1.3$ K).

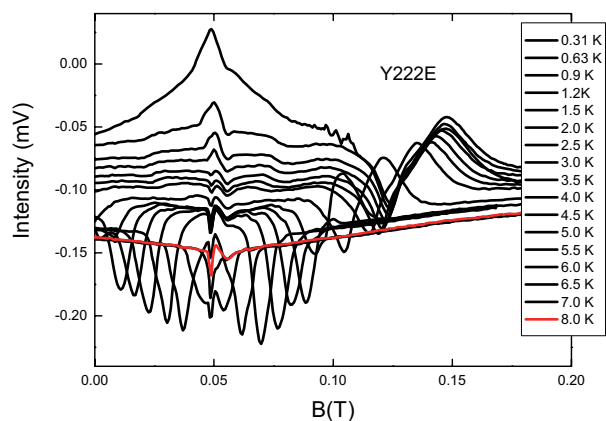


Fig.2 Temperature dependence of ac susceptibility signals vs. the field of InN (Y222E, $T_c=2.7$ K)

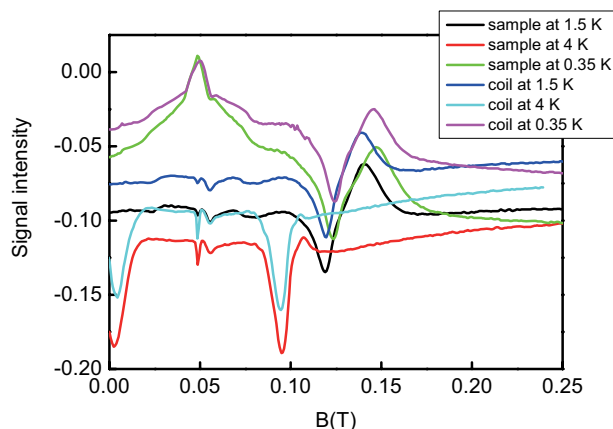


Fig.4 Comparison of the temperature dependence of the ac susceptibility signals measured with and without InN sample.

Black SmS における磁場誘起絶縁体・金属転移

Field induced insulator to metal transition of black SmS

名大院理 井村敬一郎、出口和彦、佐藤憲昭

K. Imura, K. Deguchi, N. K. Sato

Nagoya University

東大物性研 松林和幸

K. Matsubayashi

ISSP Univ. of Tokyo

物質・材料研究機構 鈴木博之、高増 正、今中康貴、竹端寛治

H.S. Suzuki, T. Takamasu, Y. Imanaka, K. Takehana

National Institute for Materials Science

Abstract:

We measured transport properties of the semiconducting phase of SmS under high pressure and in high magnetic field. We observed that the transport gap E_g decreases with increasing pressure and/or magnetic field. We argue that the negative magnetoresistance observed is intrinsic to black SmS and magnetic field plays a similar role to pressure in the gap reduction.

Keywords: SmS, metal insulator transition, high pressure, transport property

E-mail: imura.keiichiro@a.mbox.nagoya-u.ac.jp, kensho@cc.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

SmS は、圧力誘起絶縁体・金属転移を示す典型物質として知られる。低圧相 ($P < P_c \sim 6$ kbar) は black phase と呼ばれ、 $4f^6$ ($J=0$) で指定される非磁性半導体であると考えられている。電気抵抗から評価されるエネルギーギャップ E_g は常圧において 1000 K 程度であり、加圧とともに減少することが知られている。高圧相 (golden phase, $P > P_{cl}$ で発現) への 1 次相転移は、 E_g の消失と関わりがあると考えられている。black phase は単純な非磁性半導体であるとされながらも、Konczykowski らにより、(不純物効果によるとされる) 巨大な負の磁気抵抗が観測されていた [1]。今回我々は、不純物効果か否かを調べると共に、連続的に制御できる磁場を用いることにより (E_g の磁場チューニング)、 E_g の消失と golden phase への相転移の関係を調べた。

[1] M. Konczykowski *et.al.*, in *valence Instabilities*, (North-Holland, 1982), p.447.

2. 実験方法

測定には、Bridgmann 法で育成した SmS 単結晶を用いた。圧力の発生には、外径 25 ϕ のピストンシリンダー型の圧力セルを用いた (Fig.1 (a)参照)。輸送現象の測定には、直流 van der Pauw 法を用い、電気抵抗と Hall 効果の測定を同時に行った (Fig.1 (b)参照)。磁場の発生にはハイブリッドマグネットを用い、一定磁場中でのエネルギーギャップを評価した。また、15 T 超伝導マグネットを用いて低磁場における測定も合わせて行った。

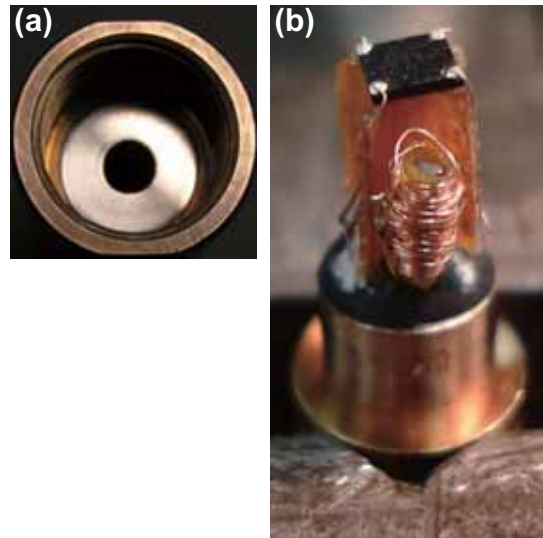


Fig.1 (a) Piston cylinder clamp cell, consisting of a NiCrAl inner and BeCu outer cylinder. (b) SmS and manometer (lead).

3. 実験結果と考察

ストイキオメトリーを制御した様々な試料を測定した結果、以下に示す磁場効果が、試料の組成（不純物の量）に依らないことが明らかとなった。これにより負の電気抵抗は、**black phase** の **intrinsic** な性質であると考えられる。Fig.2 に、 $P = 3.8$ kbar における電気抵抗の温度依存性を示す。電気抵抗から見積もられる E_g は、圧力だけでなく、磁場によっても大きく減少し、 $H = 28$ T において E_g は消失した。これは、磁場によって絶縁体・金属転移が起きたことを示唆する。しかし、磁場掃引過程において 1 次転移的な不連続が観測されないことと、**golden phase** の電気抵抗とは温度依存性が異なることから、この転移は、零磁場での **golden phase** への相転移とは異なるものと考えられる。磁場による E_g の減少のメカニズム、並びに強磁場中での電子状態の解明が今後の課題である。

3. まとめ

black SmS のエネルギーギャップに着目し、多重極限（高圧力・強磁場）における輸送現象測定を行った。その結果、磁場誘起絶縁体・金属転移を観測したが、それは零磁場下での圧力誘起相転移とは異なることが明らかとなった。

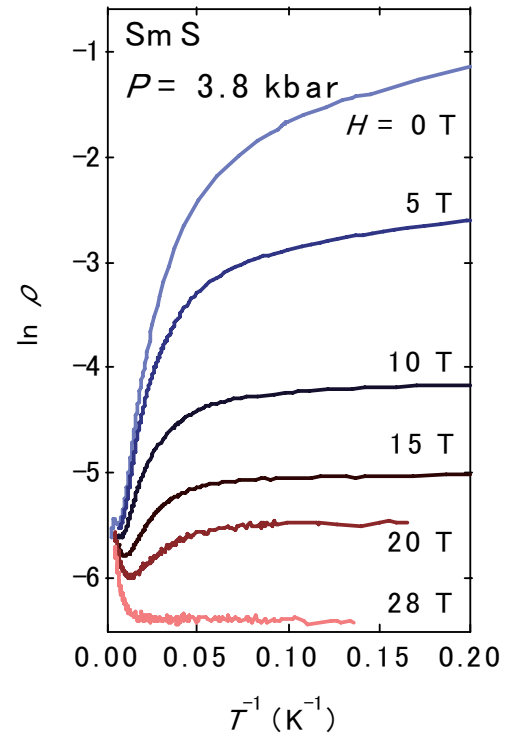


Fig.2 Temperature dependence of electrical resistivity at $P = 3.8$ kbar in a fixed magnetic field.

層状マンガン酸化物単結晶の磁歪のステップ現象と圧力効果

Pressure effect on steplike magnetostriction of bilayer manganite single-crystal

岩手大・工 松川倫明、熊谷拓人、大和義昭

M.Matsukawa, T. Kumagai, Y. Yamato

Faculty of Engineering, Iwate University

東北大・金研 小山佳一、小林典男

K.Koyama, N. Kobayashi

Institute for Materials Research, Tohoku University

物質・材料研究機構 二森茂樹

S.Nimori

National Institute for Materials Science

パリ南大学 R.Suryanarayanan, A.Revcolevschi

Université Paris-Sud, France

Abstract:

We report the unusual pressure effect on a steplike lattice transformation of single crystalline $(\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ bilayered manganite, for our understandings of the ultrasharp nature of the field-induced first-order transition from a paramagnetic insulator to a ferromagnetic metal phase. Application of pressure suppresses a steplike transformation and causes a broad change in the magnetostriction. A delocalization of carriers is promoted with the applied pressure, resulting in the suppressed steplike behavior. Our findings strongly support that the step phenomenon is closely related to the existence of localized carriers such as the short-range charge-ordered clusters.

Keywords: bilayered manganite, pressure effect, steplike magnetostriction

E-mail: matsukawa@iwate-u.ac.jp

1. はじめに

ペロブスカイト型Mn酸化物は超巨大磁気抵抗(CMR)効果、強磁性金属・常磁性絶縁体(FM-PI)転移、電荷整列相転移等の多彩な物性を示す事が知られている。FM-PI転移点付近でのCMR効果の起源については、二重交換相互作用モデルや動的ヤーンテラー(JT)効果に付随したスモールポーラロンモデルなどが提案されている。しかし、バンド幅の狭い系の示す一次転移型のCMR効果やマンガン酸化物の相図の統一的理解のためには、相分離モデルがより有効である。

近年、磁場誘起のメタ磁性転移を示すマンガン酸化物系において、非常に鋭い磁化のステップが低温領域で報告されている。このステップ状の転移は、高温領域で観測されるブロードな転移とは定性的に異なる。この起源については、格子定数の異なる電荷整列反強磁性絶縁相と強磁性金属相の間のマルテンサイト変態によるものという解釈がなされている。

我々は、このステップ状の強磁性金属転移の起源を探るために、磁場誘起型絶縁体・金属転移を示す層状マンガン酸化物単結晶の磁歪のステップ現象の圧力効果の研究を行った。

2. 実験方法

$(\text{La}_{1-z}\text{Pr}_z)_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 試料は、南パリ大学でFZ法により作製された良質単結晶であり、その寸法は $2.8 \times 3.4\text{mm}^2$ (*ab*面)及び 1.0mm (*c*軸)である

磁歪の測定は、歪みゲージ法により、東北大金研・強磁場センター及び物質・材料研究機構の超伝導マグネットを利用した。磁歪の圧力効果の測定は、CuBe(外層)とNiCrAl合金(内層)からなる2層式セルを用いて行った。

3. 実験結果及び考察

$(\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 単結晶の低温での磁歪、磁化及び磁気抵抗の結果を図1に示す。磁歪ステップの圧力効果の結果を図2に示す。圧力印加により、ステップ状の振る舞いは抑えられ、高温側で観測されるブロードな変化に置き換わる。この結果は、圧力効果が強磁性相互作用を強めることにより、ステップ転移を抑制したものと考えられる。従って、この急激な変化は、基底状態が不均一な常磁性相(グリフィス相の一種)とすれば、電荷整列クラスターの存在と関連すると予想される。詳細は参考文献に一部記述されている。

4. まとめ

磁場誘起型絶縁体・金属転移を示す層状マンガン酸化物 $(\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 単結晶の磁歪ステップ現象とその圧力効果を研究した。

1) この磁歪は、強磁性金属転移を伴う一次相転移であり、転移幅は、数ミリテスラ程度の鋭い変化を示す。試料の瞬間的な温度上昇は 15K にも達する。(巨大磁気熱量効果)

2) 圧力印加により、ステップ状の振る舞いは抑えられ、高温側で観測されるブロードな変化に置き換わる。この結果は、磁場中冷却による効果に類似している。

参考文献

- 1) Y. Yamato, et al. submitted to cond-mat 0806.2955.
- 2) M.Matsukawa, Y.Yamato, T.Kumagai, A.Tamura, R.Suryanarayanan, S.Nimori, M.Apostu, A.Revcolevschi, K.Koyama, and N.Kobayashi, Phys.Rev.Lett.98,(2007) 267204.
- 3) M.Matsukawa, A.Tamura, S.Nimori, R.Suryanarayanan, T.Kumagai, Y.Nakanishi, M.Apostu, A.Revcolevschi, K.Koyama, and N.Kobayashi, Phys.Rev.B75 (2007) 014427.

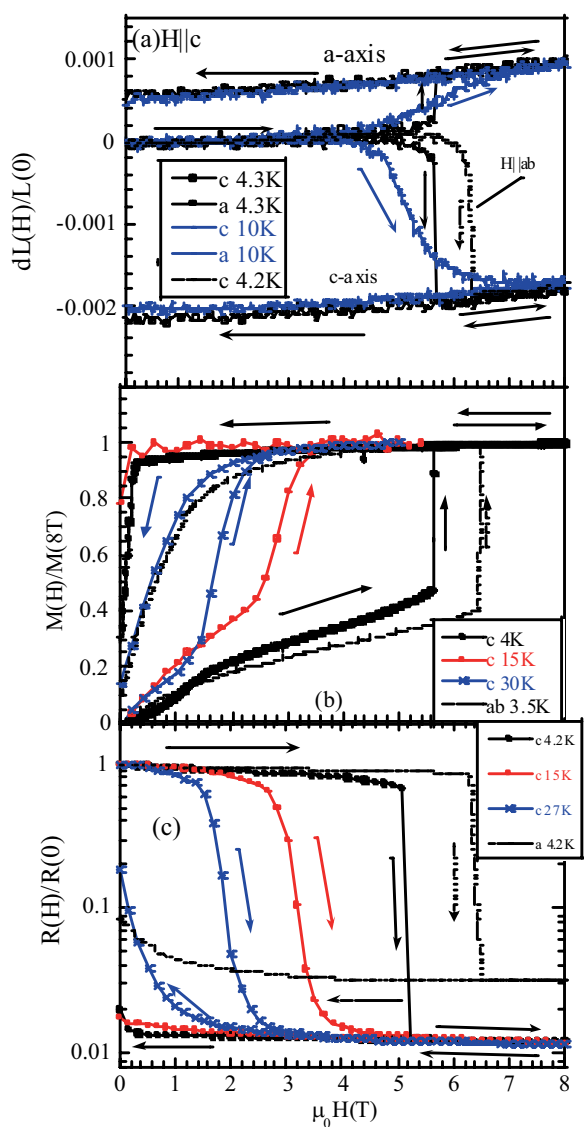


FIG.1 (a)magnetostriction, (b) magnetization, and (c) magnetoresistance.

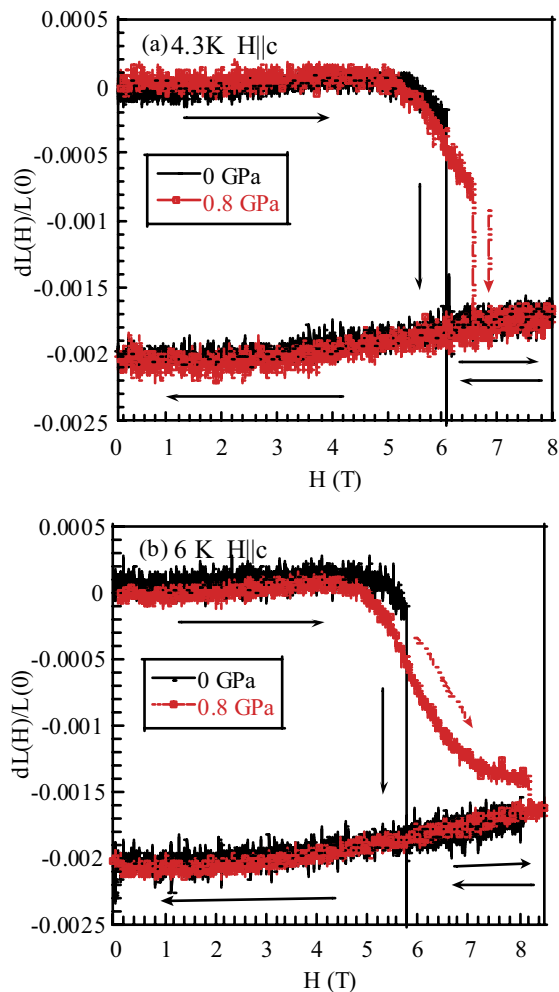


FIG.2 pressure effect on c-axis magnetostriction. (a) 4 K and (b) 6K. ($H||c$)

II-VI族半導体における強磁場ファラデー回転分光

Faraday rotation spectroscopy in II-VI semiconductors at high magnetic fields

物質・材料研究機構 今中 康貴

Y. Imanaka

National Institute for Materials Science

Abstract:

Faraday rotation experiments in CdS and CdSe have been performed at high magnetic fields up to 25T with the use of the water-cooled Bitter magnet in NIMS. The Verdet coefficient is obtained in the wide range of the photon energy, increasing drastically near the band gap energy in CdS. In CdSe, however, the Verdet coefficient turns into the negative value from the positive one in the vicinity of the band gap energy. This anomaly is observed clearly for the first time, and the negative Verdet coefficient is probably explained by the large contribution from the optical transition of the light-hole band in CdSe.

Keywords: Faraday rotation, II-VI semiconductors, Magnetic field, Spectroscopy

E-mail: IMANAKA.Yasutaka@nims.go.jp

1. はじめに

半導体におけるファラデー回転の研究の歴史は古く、半導体のバンド構造を理解する上で重要であることから、60年代に様々な半導体で精力的に行われてきた[1]。特にヴェルデ定数の波長依存性の測定が精密に行われ、半導体の主要なバンド間遷移を基本とした理論により概ね理解されてきたが[2]、実際には入射エネルギーがバンド端近傍でヴェルデ定数が大きく変化する場合、実験的にも理論的にも十分に理解されてはいなかった。

また 100T を超す強磁場下では、入射エネルギーがバンドギャップエネルギーに近い場合に、ファラデー回転角の非線形性が観測されることがあり、ファラデー回転測定が強磁場発生のデモンストレーションとしてよく行われてきた背景があるが[3]、この非線形性に関してもよく理解されていないのが現状である。

そこで今回我々は、25T までの定常強磁場と可視光領域の白色光を使用することで、バンドギャップエネルギー直下から 1.5eV 程度までの幅広いエネルギー領域での精密な II-VI 族半導体のファラデー回転分光実験を行った。

2. 実験方法

光源は高輝度 Xe ランプを分光したものをを用い、半導体のバンドギャップエネルギーに応じて約 350nm-900nm 程度の広範な波長域でファラデー回転測定を行った。直線偏光子は広帯域のものを使用した。全領域をカバーできないため、測定波長域に合わせて最適なものを選択した。

また測定温度は 4.2K で、磁場は物質・材料研究機構強磁場共用ステーションにある水冷銅磁石によって最高磁場 25T まで発生させた。CdS, CdSe 単結晶試料の c 軸方向に磁場を印加し、厚みは 1mm 程度のものを使用した。

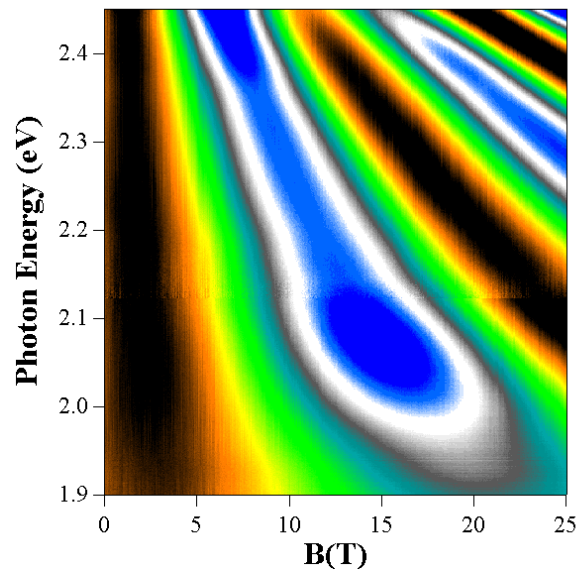


Fig 1: Faraday rotation spectra in CdS at T=4.2K up to 25T.

3. 実験結果と考察

図 1 に CdS における $T=4.2K$ でのファラデー回転分光スペクトルを示す。白色光を入射しているため、一度の測定で広いエネルギー領域のファラデー回転信号が得られている。また入射エネルギーが高エネルギーに行くほど回転周期が短くなっていることが図より直接的に理解できる。

図 2 に図 1 のデータをフィッティングして得られたヴェルデ定数のエネルギー依存性 (赤線) を示す。CdS のバンドギャップエネルギー ($E_g=2.5eV$) に近づくにつれ、急激に大きくなっている様子がわかる。

この振る舞いは直接遷移型半導体の理論から期待されるものと一致し、CdS のヴェルデ定数が伝導帯と重い正孔の価電子帯間の遷移で支配されていることが理解される。

一方、同じ直接遷移型であり、結晶構造もウルツ鋼型である CdSe において同様のファラデー回転分光を行い、それより得られたヴェルデ定数のエネルギー依存性を図2に青線ですす。

$E=1.7\text{eV}$ 以下では正の値を持ち、CdS と同程度の大きさを示しているが、高エネルギー領域で急激にヴェルデ定数が減少し、 $E=1.76\text{eV}$ 直上でほぼヴェルデ定数が 0、すなわち回転角が 0 度になることが分かった。さらに高エネルギー側では、ヴェルデ定数の符号の反転をともに急激な増大が起こっていることも明らかとなった。

この符号の反転に関しては、直接遷移型半導体で重要となる伝導帯と重い正孔の価電子帯間の遷移のみならず、バンドパラメーターの違いによる他の光学遷移からの寄与、例えば伝導帯と軽い正孔の価電子帯間の遷移等を考えることにより理解できることが文献2より示されている。しかしながら現在の理論で定量的に説明することは難しく、更なる理論の進展が必要である。

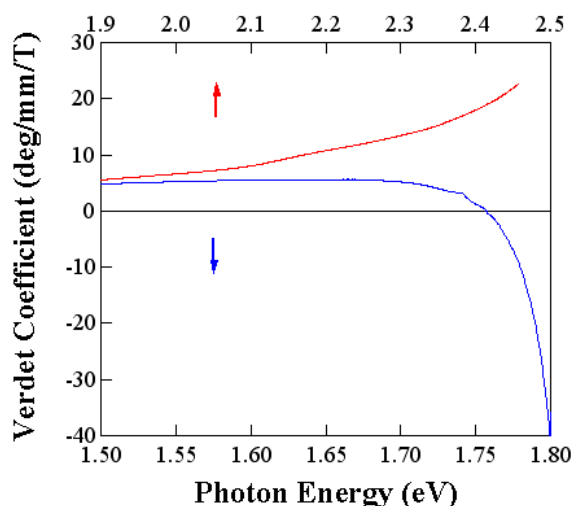


Fig 2: The photon energy dependence of the Verdet coefficient in CdS (red curve) and CdSe (blue curve).

4. まとめ

今回、強磁場ファラデー回転分光測定を行ったことで、これまで明らかになっていなかったバンドギャップエネルギー近傍でのヴェルデ定数の波長依存性を連続的に且つ精密に測定することが可能となった。特に CdSe のようなバンドギャップが比較的小さい半導体において、ヴェルデ定数があるエネルギーで 0 になることを初めて明瞭に観測した。

今後、他の II-VI 族半導体や III-V 族半導体で系統的に同様の測定を行い、ギャップエネルギー近傍でのヴェルデ定数の複雑な振る舞いを整理することで、バンド構造やパラメーターによるファラデー回転の違いが明らかになるものと思われる。

4. 参考文献

1. T. Koda et. al., Japanese J. Appl. Phys **4**, 604 (1965)
2. I. M. Boswarva et al., Proc. Roy. Soc. A **269**,125 (1962).
3. Y. Imanaka et. al., Physica B **346/347**, 437 (2004).

高磁場加速器のための銅安定化 Nb₃Al 線材の開発

Development of Cu Stabilized Nb₃Al Strands for the High Field Accelerator Magnet

物質・材料研究機構 菊池章弘, 竹内孝夫

A. Kikuchi, T. Takeuchi ; National Institute for Materials Science

日立電線株式会社 中川和彦, 田中和英, 田川浩平

K. Nakagawa, K. Tanaka, K. Tagawa ; Hitachi Cable, Ltd.

株式会社ヒキフネ 小林道雄

M. Kobayashi ; Hikifune, Co., Ltd.

フェルミ国立加速器研究所 R. Yamada, E. Barzi, M. Lamm, D. Turrioni, A. Zlobin

Fermi National Accelerator Laboratory

高エネルギー加速器研究機構 土屋清澄, 佐々木憲一, 中本建志, 和気正芳, 山本 明

K. Tsuchiya, K. Sasaki, T. Nakamoto, M. Wake, A. Yamamoto ; KEK, High Energy Accelerator Research Organization

Abstract:

One kilometer-long copper stabilized Nb₃Al round strands were economically fabricated with ion-plating and electroplating. The copper electroplating was successfully done at with the high velocity of 7 m/h. A strong bonding between the copper and the precursor was achieved, and the mechanical rolling test did not show the separation of the copper stabilizer from the precursor. The rolled Nb₃Al strands showed no degradation both in critical current density and RRR value. Magnetic instability at 4.2 K at low fields was apparently improved on the recent F3 strand, relative to the previously F1 stand because a tantalum barrier was used for the interfilament matrix of precursor. The large magnetic flux jumps, which were observed with the F1 strand, were suppressed at 4.2 K.

Keywords: 1km long Nb₃Al strand, Cu stabilizer, Rutherford cable, non Cu Jc, Magnetization, Flux jump, Ta, Nb

E-mail: KIKUCHI.Akihiro@nims.go.jp

1. はじめに

1980年代に米国 NIST の J. W. Ekin により各種 A15 型化合物超電導体の Jc の歪み依存性が比較されて以来、Nb₃Al の優れた耐歪み特性は広く認知されている。一方で歪みに弱い Nb₃Sn 線材では内部 Sn 拡散法の改良により Jc が着々と向上し、最近では 2,500-3,000 A/mm² (4.2K, 12T) の高い non Cu Jc も目新しい報告ではなくなっている。歪みに弱いとされながらも、950MHz-NMR の内層コイルに応用されたり、また、数 m 長のレーストラック磁石が試作され励磁試験に成功しているのも事実である。ところが、最近の内部 Sn 拡散法 Nb₃Sn 線材には歪み以外に大きな弱点がある。加速器用磁石で使用されるラザフォードケーブルでは、ケーブル加工により素線は大きなダメージを受け、特にケーブルのエッジ部では曲げ・ねじり・圧縮等が融合した複雑な変形になる。これによりフィラメント形状は崩れ、さらにフィラメントが結合して大きな結合損失の引き金となっている。さらにバリアが破損するため、熱処理時に Sn が安定化銅を汚染して RRR の低下を招き、場合によっては溶融した Sn が吹き出して線材が破裂する (Sn バースト) 事故も発生している。RHQT 法 Nb₃Al 線材は、ケーブル加工によるダメージ (性能劣化) が少なく、当然、前述した Sn バーストによる事故はあり得ない。これは、耐歪み特性に勝るとも劣らない Nb₃Al 線材の利点であり、現実的な大量生産にとっては最も意味ある特徴と言えるだろう。

近年、連続イオンプレーティング及び電解めっき技術の開発により、RHQT 法 Nb₃Al 線材への安定化銅の複合が実用的なレベルで可能になった。今回、Nb₃Al フィラメント間に Ta バリアを挿入した F3 線材を試作し、その評価を実施した。

2. 実験方法

F1 線材のマトリックスは全て純 Nb であるのに対し、F3 線材ではフィラメント間に純 Ta のバリアを挿入している。銅比、RRR、non Cu Jc はほぼ同等の特性である。

Table 1. 1 km Cu stabilized Nb₃Al strand specification

Strand ID	F1	F3
Strand Dia. (with Cu)	1.03 mm	1.00 mm
Strand Dia. (without Cu)	0.72 mm	0.70 mm
Number of JR Filament	144	222
Geometric Filament Dia.	50 μm	38 μm
Cu/non-Cu ratio	1.0	1.0
Filament Barrier	Niobium	Tantalum
Central Core of Filament	Niobium	Tantalum
Central Dummy Filament	Niobium	Tantalum
Skin Matrix	Niobium	Niobium
Area Reduction after RHQ	71.6 %	71.6 %
I _c (4.2 K, 12 T)	582.9 A	581.3 A
I _c (4.2 K, 15 T)	351.5 A	343.0 A
non-Cu J _c (4.2 K, 12 T)	1,400 A/mm ²	1,481 A/mm ²
non-Cu J _c (4.2 K, 15 T)	844.2 A/mm ²	873.8 A/mm ²
n value (4.2 K, 12 T)	40.3	49.9
n value (4.2 K, 15 T)	35.5	40.3
RRR (20K/300K)	150-200	80-170

3. めっきの効率

めっき時の電流密度の増加は銅の析出効率の向上に有効であるが、一般的に電流密度が高すぎると表面状態はひどく荒れたものとなり、めっき内部もボイドが

多くポーラスな組織となる。1km長の線材へ実用的な生産効率で安定化銅として使えるめっきが付与できるかが真の実用化を得るための鍵である。Fig. 1にめっき速度の推移をまとめた。現状の速度は7m/hで、初期の7倍まで高速化できた。

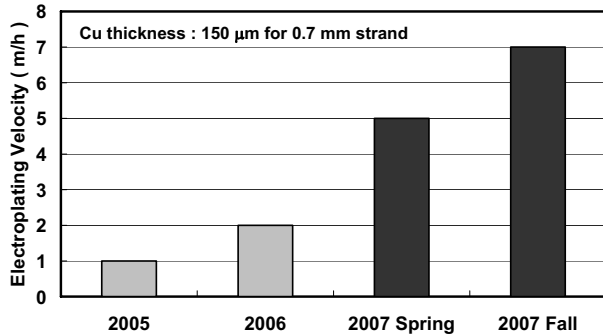


Fig. 1. Cu electroplating velocity.

4. めっきの密着性

安定化銅と線材の界面では、電気的・熱的・機械的に強固な接続性が求められる。F3線材(外径1mm)を厚さ0.6mmまで冷間圧延試験した結果をFig. 2に、また同線材を180度まで密着曲げ試験した結果をFig. 3に示す。いずれの試験でもめっきの剥離は認められず良好な密着性を保有している。電解めっき前には厚さが約1μmの銅イオンプレATING膜を高真空中で高速被覆(120m/h)している。

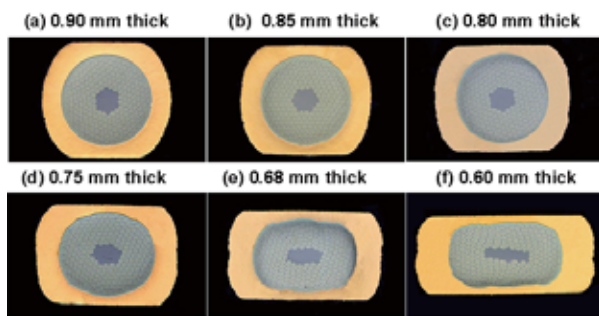


Fig. 2. Rolling deformation test for F3 strand.



Fig. 3. 180 degree bent test for F3 strand.

5. 圧延加工による特性変化

Fig. 5はF3線材を様々な厚みに圧延した場合のnon-Cu J_c の変化である。Fig. 2に示すように安定化銅の剥離はない。0.6mm厚まで極度に圧延加工してもnon-Cu J_c の劣化は認められない。これは、ラザフォードケーブルとして使用することによって、非常に大きな利点である。

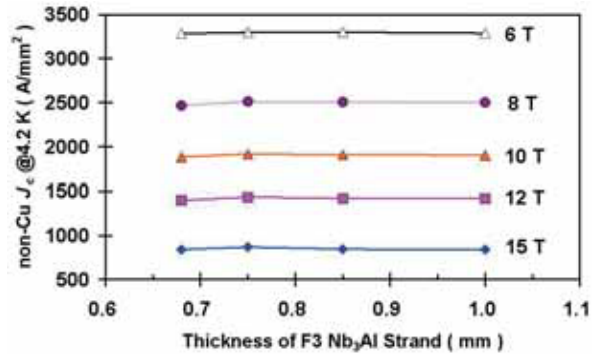


Fig. 4. Non-Cu J_c at 4.2 K of rolled F3 strands.

6. 4.2K・低磁場における磁化異常の抑制

線材マトリックスが全て純NbのF1線材は、4.2Kにおいて約1.5Tあたりで磁化が急激に変化する磁化異常が認められる。マトリックスのNbを介して超電導フィラメント間で大きな磁化ループが形成され、1T以上でNbの超電導が破壊されると共に急激にフラックスが線材中に侵入していると考えられる。一方、Nb₃Alフィラメント間にTaのバリアが挿入されたF3線材では、フィラメント間の磁化結合が抑制されて磁化異常は認められない。Taの4.2Kにおける上部臨界磁界(Bc2)は極めて小さいことによる。しかし、1.9Kまで低温になると、TaのBc2が高まるため、フィラメント結合が生じてしまう。

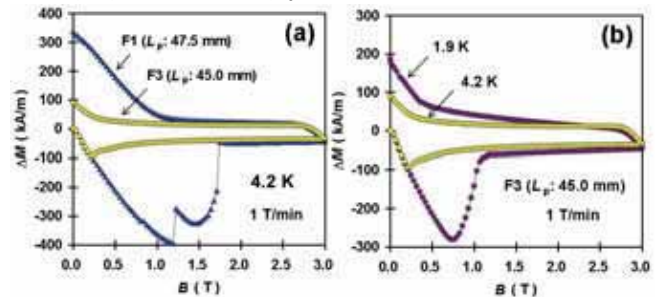


Fig. 6. The comparison of magnetization curves (a) between F1 and F3 for 4.2 K with field ramping rate of 1 T/min, (b) between 4.2 K and 1.9 K for F3 strand with twist pitch of 45.0 mm.

7. 今後の展望

1km級の銅安定化Nb₃Al線材を製造するための基本技術はほぼ確立した。安定化銅と線材の間の密着性も高く、電気的、熱的及び機械的に良好な接続性と言える。また、不安要素であった4.2K・低磁場における磁化異常も、Nb₃Alフィラメント間にTaバリアを挿入することで抑制できる。残される大きな課題は臨界電流密度の向上と製造コストの削減である。現状、Nb₃Sn線材と比較して、前者は数倍低く後者は格段に高い。Nb₃Alに種々の添加元素を行えば J_c 向上が期待できるが、おそらく長尺線材を製造する際の線材加工が難しくなるであろう。コストについては、マトリックスにNbやTaを多量に必要とするRHQT法Nb₃Al線材の場合、そもそも原料コストが格段に高い。しかし、製造ビレットを最大限にスケールアップして、Mass効果によるコスト低減を図る余地はあるだろう。次のステップとして10km級の長尺化、めっきの更なる超高速化が期待される。

Ta マトリックス Nb₃Al 超伝導線材の開発

Development of Ta-matrix Nb₃Al superconducting wire

高エネルギー加速器研究機構 土屋清澄、満田史織、寺島昭男、山本 明
Kiyosumi Tsuchiya, Chikaori Mitsuda, Akio Terashima, Akira Yamamoto
KEK, High Energy Accelerator Research Organization
物質・材料研究機構 竹内孝夫、伴野信哉、菊池章弘、二森茂樹、飯嶋安男
Takao Takeuchi, Nobuya Banno, Akihiro Kikuchi, Shigeki Nimori, Yasuo Iijima
National Institute for Material Science
上智大学 岡本佳祐、福田嵩大、竹中康記、高尾智明
Keisuke Okamoto, Takahiro Fukuda, Kouki Takenaka, Tomoaki Takao
Sophia University
日立電線 田川浩平、中川和彦、田中和英
Kohei Tagawa, Kazuhiko Nakagawa, Kazuhide Tanaka
Hitachi Cable, Ltd.

Abstract:

We have been developing the rapid heating /quenching and transformation (RHQT) processed Nb₃Al wires for the future high field accelerator magnet. However, recently it was found that the standard Nb-matrix wire exhibited a rather strong magnetic instability at low fields. Accordingly we have started the development of Ta-matrix Nb₃Al wires. A precursor wire, in which the volume fraction of Ta-matrix is 0.8, was fabricated, and the mechanical properties of the wire were investigated and compared with those of the Nb-matrix wire. Also the influences that the RHQ condition and the area reduction after the RHQT treatment give to the non-copper Jc and n-value of the wires were studied.

Keywords: accelerator magnet, Nb₃Al wire, critical current density, mechanical properties

E-mail: kiyosumi.tsuchiya@kek.jp

1. はじめに

急熱急冷・変態(RHQT)法による Nb₃Al 多芯線は耐歪み特性に優れ、かつ高磁場で高い電流密度が期待されることから、将来の加速器用高磁場線材として魅力あるものである。我々は、15T 級高磁場磁石用線材として、この線材開発を進めている。然し乍ら、近年、Nb マトリックス Nb₃Al 線材は強い低磁場不安定性を示すことが明らかとなった¹⁾。この原因として、マトリックス材として使われている Nb が考えられ、それによる磁化を減らすことが望まれる。本研究では、マトリックス材として Nb よりも Tc, Hc2 が低い Ta を用いた Nb₃Al 線材を試作し、その機械的特性と臨界電流特性を調べたので、その結果について報告する。

2. 実験方法

試作した Ta マトリックス線材(ME476)及び従来の Nb マトリックス線材(ME451)の主要パラメータを Table 1 に示す。機械的特性調査では、急熱・急冷処理後の線材断面における各部の Vickers 硬度の測定および線材の引張試験(常温)を行った。引張試験機はインストロン型の AUTOGRAPH AG-1(Shimadzu)で、引張速度は 1 mm/min. で行った。また、歪みは線材につけた 2 つの評点間距離を光学的に測ることにより求めた。臨界電流の測定には、直径~45mm の G-10 製ホルダーを用いた。サンプル長は約 300 mm である。測定サンプル表面に約 150~200 μ m 厚の安定化銅をめっきした後、SUS ポビン上に巻いて、800°Cx 10h の変態熱処理をおこなった。この後、サンプルを G-10 ホルダーに移し、4 端子法により臨界電流の測定を行った。Ic

Table 1. Wire parameters.

Wire ID	ME476	ME451
Wire diameter (mm)	1.35	1.37
Matrix	Ta	Nb
Matrix Ratio	0.8	0.7
Filament spacing (μ m)	8	6.4
Number of filaments	222	294
Filament diameter (μ m)	69	63
Non-Cu Jc (A/mm ²)		
@ 15T, w/o AR	623	
@ 15T, w AR	807	923

測定の電圧タップ間距離は 150 mm で、Ic は 3 μ V(20 μ V/m) の電圧が発生する電流値とした。n 値は 10~40 μ V/m の電圧領域で求めた。本測定における Ic 値のエラーは数%以下、n 値は~30%程度である。

3. 実験結果と考察

線材のフィラメント部に bcc 相が出来る条件で急熱・急冷処理したサンプルの、中心部(Ta core)、外周部(Ta sheath)、内側及び外側フィラメント部の硬度が伸線加工によりどのように変化するか調べた結果を Fig. 1 に示す。どの部分の硬度も加工度とともに徐々に上がる傾向が見られるが、測定した減面率の範囲内では、急激な変化は生じないことがわかった。また、Nb マトリックス線材と比べると、Ta マトリックス線材の加工による硬化は少し大きいこともわかった。本測定で得た硬度値は、従来報告されている硬度値より高めの値となっている。これは、小径フィラメント

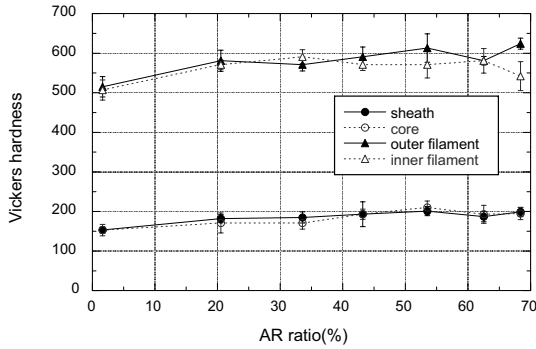


Fig. 1. Vickers hardness of the Ta-matrix wire as a function of the area-reduction level.

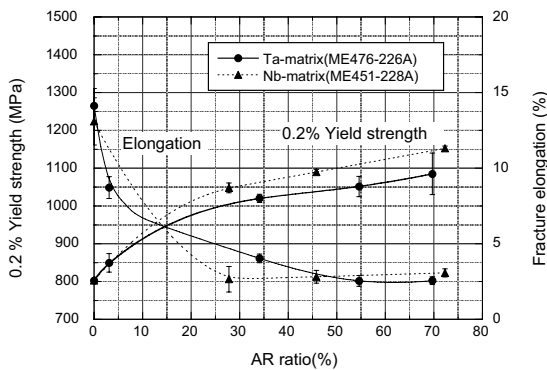


Fig. 2. Yield strengths and fracture elongations of the Ta- and Nb-matrix wires.

の硬度も測れるよう比較的小さな荷重(10g)を用いたためである。Fig. 2 は、硬度測定をしたサンプルの引張試験結果より求めた 0.2%耐力および破断伸びである。Nb マトリックス線と Ta マトリックス線に大きな差はないことがわかる。この図では伸線加工した Ta マトリックス線材の耐力が、Nb マトリックス線のそれよりも小さくなっているが、これはデータのばらつきが大きいためと思われる。Fig. 3 は、減面加工前の線材の臨界電流密度が RHQ 電流によりどのように変化するかを調べた結果である。この振る舞いは、Nb マトリックス線材のそれとよく似ている。

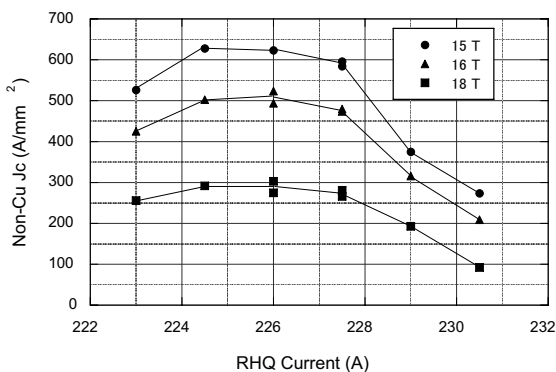


Fig. 3. Non-copper Jc for samples with various RHQ currents.

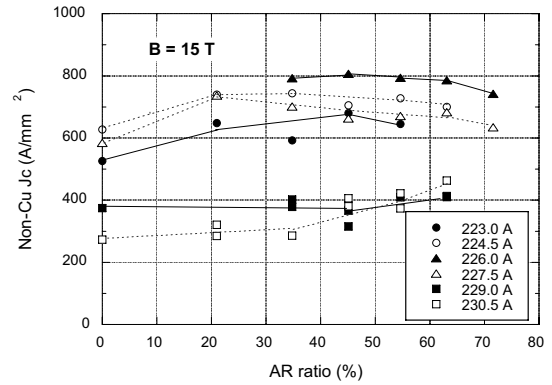


Fig. 4. Non-copper Jc for the samples with various RHQ currents as a function of the area-reduction level.

また、Nb-Al の bcc 相を生成するための RHQ 電流値もほぼ同じであることが分かった。Fig. 4 は RHQ 電流値が異なる線材に減面加工を施した場合の臨界電流密度の変化を示す。高電流密度を得るための最適 RHQ 電流値は 226A で、最適減面加工率は 40~50%であることがわかる。また、RHQ 電流値が高い (229, 230.5A)場合、減面加工による電流密度の増加量は少ないが、加工度は大きい方が高電流密度を得られるようである。

4. まとめ

Ta マトリックス Nb₃Al 線材を試作し、急熱・急冷処理後の線材の機械的特性と変態熱処理後の臨界電流密度特性を調べた。マトリックス材を Nb から Ta に変えた場合、多少、加工性は悪くなるが、機械的特性に大きな差は認められなかった。臨界電流密度特性では、急熱急冷処理条件や減面加工によりどのように変わるかを調べた。Nb マトリックス線材の場合と同様に、Jc 特性が RHQ 電流にあまり依存しないプラトー領域が存在すること、減面加工により電流密度は 30%程度上昇することが分かった。従来の Nb マトリックス線に比べて、本線材の臨界電流密度はおおよそ 90%の値となっているが、その n-値はかなり高い (Nb マトリックス線材では 20~30 程度であるが、本線材では 40~70 程度) ことが判明した。この原因については、現在調査中である。

参考文献：

- [1] A. Kikuchi et al., "Characteristics of Round and Extracted Strands of Nb₃Al Rutherford Cable", IEEE Trans. Appl. Superconductivity, Vol. 17, No. 2, p. 2697 (2007)

Nb₃Al 線材におけるマトリクス比の低減

Development of matrix-reduced Nb₃Al conductors

物質材料研究機構 伴野信哉、竹内孝夫、飯島安男、菊池章弘

N. Banno, T. Takeuchi, Y. Iijima, A. Kikuchi

National Institute for Materials Science

日立電線(株) 田川浩平、中川和彦

K. Tagawa, K. Nakagawa

Hitachi Cable, Ltd.

Abstract:

The reduction of the matrix ratio is expected to directly improve the overall critical current density of the transformed Nb₃Al conductors. This is simply because it is believed that the property of the transformed Nb₃Al phase does not depend on the wire configuration like the filament size or matrix ratio; the property is principally controlled by the rapid-quenching condition or the transformation condition. Therefore, the main purpose on the study of the matrix reduction is focused on investigation of two subjects; (1) the drawability of the composite precursor wire, (2) the feasibility of the rapid-heating and quenching (RHQ) process. In this work, two types of Nb₃Al conductor with different low matrix ratio of 0.25 and 0.5 are designed. In order to compensate the mechanical strength, Ta matrix was used instead of Nb on both wires, because Ta has better yield strength. In case of the lower matrix ratio wire, it might be summarized that the drawing is possible but the RHQ treatment is not possible. In case of the 0.5 matrix ratio wire, it might be summarized that the drawing would be possible and the RHQ treatment also would be possible; however it is necessary to avoid the unwanted bend strain subjected on the wire in the RHQ treatment.

Keywords: Nb₃Al, matrix ratio, RHQ, drawability

E-mail: banno.nobuya@nims.go.jp

1. はじめに

急熱急冷・変態法 Nb₃Al 線材は、その製法の特徴から、Cu 等の安定化材、Nb 等の高融点金属マトリクス、Nb₃Al 超伝導フィラメントという線材構成をとっている。このうち、通常の運転で電流通電が期待される部分は Nb₃Al 超伝導フィラメント部分のみであり、Nb 等の高融点金属マトリクスは、急熱急冷時の線材の機械的強度を保つために使用されているだけで、電流通電に寄与していない。典型的な従来の Nb₃Al 線材の場合には、Cu 安定化材を除く部分の Nb₃Al フィラメント体積率は約 56%、残りがマトリクス体積率である。従ってこの余分なマトリクス比を低減させることができれば、超伝導部の体積率向上の分だけ、Overall の臨界電流密度の向上がもたらされると期待される。本研究では、マトリクス比を低減させた 2 種類の線材試作を試みた。一つはマトリクス比 0.25 (Nb₃Al フィラメント体積率：75%)、もう一つは 0.5 (Nb₃Al フィラメント体積率：67%) である。その前駆体複合線材の伸線加工性と急熱急冷処理の適用性、および臨界電流密度特性について報告する。

2. 実験方法

従来の典型的な常伝導マトリクス比は 0.8 であった。本件では、限界を見極めるために、マトリクス比 0.25 (ほぼ設計の限界値) (Wire A) および 0.5 (Wire B) の 2 種類の線材の試作を行った。また強度を補償するために、マトリクスを Nb でなく Ta とした。Fig. 1 に、例としてマトリクス比 0.25 の線材の伸線結果をまとめた。Fig. 2 には各線材の断面写真を示す。

3. 実験結果と考察

まず伸線加工性について報告する。マトリクス比 0.25 の場合には、前駆体線材作製工程におけるマルチビレットの静水圧押出には 100 トンプレスを使用した。作製したマルチビレットは静水圧押出機を用いて φ 11.0mm に押出し(押出比：4.72)、さらに伸線加工を施

して φ 1.10mm まで伸線した後、最外周の Cu-Ni を硝酸によるエッチングで除去し、φ 1.0mm の Nb/Al 前駆体線材とした。

マルチ線材は、φ 11.0mm で押出後、1 パス当りのリダクションを 15%としてダイス伸線を行った。しかし、φ 1.99mm で断線し、目標線径(φ 1.10mm)までの伸線においてさらに断線すると RHQ 処理を実施するための最低必要単長(6m)が確保できなくなる可能性があるため、ダイス伸線を中断し、カセットローラーダイス伸線を行った。その後は、無断線での伸線が可能であった。

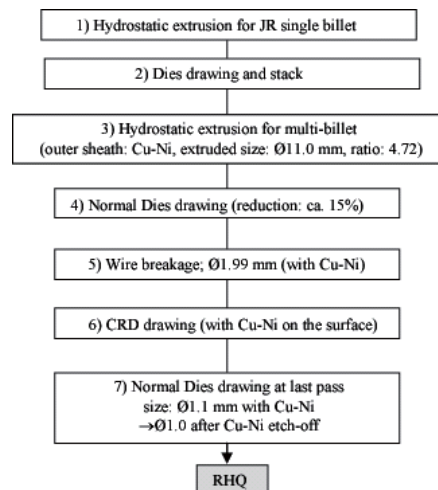


Fig. 1. Result on the drawing process of Wire A (matrix ratio; 0.25, wire diam.; 1.0 mm)

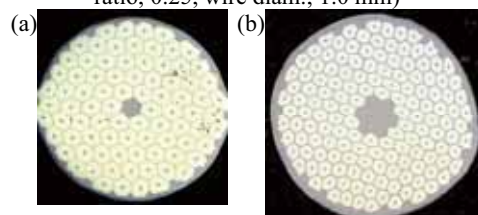


Fig. 2. (a) Wire A: matrix ratio; 0.25, diam.; 1.0 mm
(b) Wire B: matrix ratio; 0.5, diam.; 1.13 mm

次にマトリクス比 0.5 の場合の伸線加工の結果について報告する。製作工程は基本的に前作と同じであるが、本試作の場合には長尺化を図るために最終組み込みピレットサイズを大型化して、400 トンプレスを使用した(押出比:4.2)。本線材は、先の試作に比べてもより多く断線が発生した。押出径の $\phi 27.5\text{mm}$ から、 $\phi 3.1\text{mm}$ までの減面加工の間に、断線は3回発生した。そこで伸線方法を変更してその後の加工を試みた。まず分割された4本のうち1本については、減面加工率を15%から6%にまで落とし、 $\phi 1.48\text{mm}$ まで減面加工することを試みたところ、伸線は可能であった。CRD伸線は、不均一な塑性加工が施されてしまい、断面が歪むなどで断線が多発した。これらの結果から、伸線を成功させるためには、まずできる限り複合材間の密着性を上げることが必要で、加えて伸線加工においては、摩擦力は増えるができる限り通常の円錐ダイスを利用して、内部の断面構成の歪みを防ぐことが望ましいと考えられる。

次に、これらの前駆体線材を Nb(Al)過飽和固溶体へと拡散生成させるための急熱急冷処理に関する結果について報告する。Fig. 3 に、当該線材に対し急熱急冷処理した際の典型的な発生電圧と電流の波形を示す。これを見ると電流投入直後に断線が発生し、電圧が激しく変動していることが分かる。目視観察から、線材は銅電極とガリウム浴間において溶断することが確認された。本線材のフィラメント間バリアは非常に薄く、仮に Ta を使用したとしても機械的強度が大幅に低下していることが推測される。

Fig. 4(a)にマトリクス0.5線材の急熱急冷処理の一例を示す。当初線径 $\phi 1.35\text{mm}$ の線材に対して急熱急冷処理を行っていたが、この図に示すように、何度行っても断線が避けられなかった。装置の内部を確認して、断線部分を調査した結果、断線は巻き取りリールの手前にある小さな回転治具のところで発生していることが判明した。従って断線は、線材が過度に曲げ歪みを受けたことが原因と考えられる。そこで、線材の曲げ歪みを極力低減するために、線材の径を $\phi 1.35\text{mm}$ から $\phi 1.13\text{mm}$ まで落とし、急熱急冷処理を試みた。この場合には、Fig. 4(b)に見られるように、問題なく処理が完了した。

最後に非銅部あたりの臨界電流密度特性を Fig. 5 に示す。この図に示されるように、non-Cu J_c は、マトリクスの低減に伴って向上し、15T の磁場下で $1000\text{A}/\text{mm}^2$ を超える優れた値を示した。今後 J_c 向上のためには、マトリクス比 0.5 は現実的なものとして捉える必要がある。

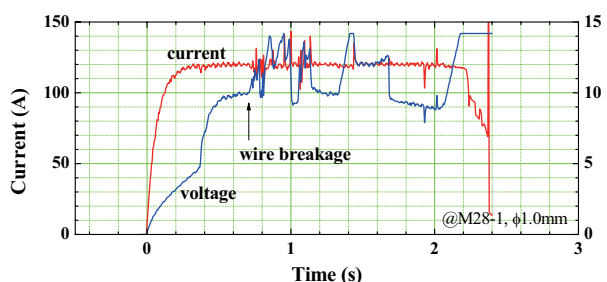


Fig. 3. Current and voltage signals in rapid-heating and quenching for 0.25 matrix ratio wire.

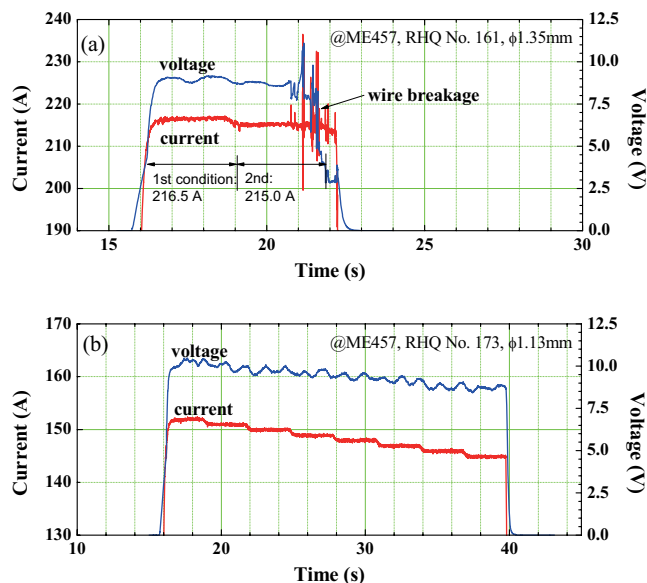


Fig. 4. Current and voltage signals in rapid-heating and quenching for 0.5 matrix ratio wire.

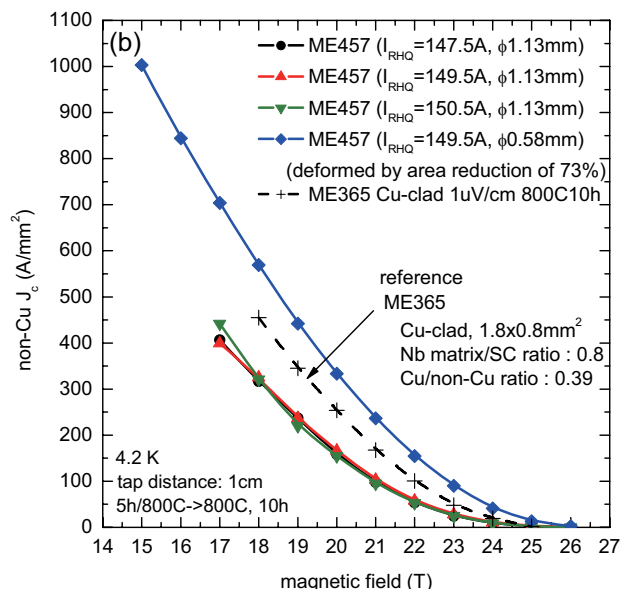


Fig. 5. Non-Cu J_c vs. magnetic field.

4. まとめ

今回 J_c の向上を目指して、マトリクスの低減に取り組み、その中でマトリクス比 0.25 と 0.5 という 2 種類の線材を試作し、評価した。これにより、マトリクス比 0.25 は伸線こそ可能なものの、急熱急冷処理はきわめて難しく、現実的な値ではないことが分かった。また、マトリクス 0.5 の場合には、線径を 1.13mm 以下とすれば、急熱急冷処理が可能となり、 J_c 特性もマトリクス比の低減に伴って向上し、15T の磁場下で $1000\text{A}/\text{mm}^2$ を超える優れた値を示した。今後 J_c 向上のためには、マトリクス比 0.5 は現実的なものとして捉える必要がある。

高 Sn 濃度ブロンズ法 Nb₃Sn 線材の微視的組織と Jc 特性

Microstructure and Jc property of Nb₃Sn wires using high Sn bronze

日立電線(株) 田川浩平、稲葉彰司、宮下克己
Kohei Tagawa, Shoji Inaba, Katsumi Miyashita
Hitachi Cable, Ltd.
物質・材料研究機構 竹内孝夫
Takao Takeuchi
National Institute for Materials Science

Abstract:

For the Jc property improvement of the bronze method Nb₃Sn wires in high magnetic fields, the wire was manufactured by using 17wt% Sn bronze. And then, differences of microstructure and Jc properties by heat-treatment conditions of three patterns were investigated.

Because there was not correlation in the Nb₃Sn layer thickness and the Jc property, it was confirmed that the increase of the Nb₃Sn layer thickness was not tied to the improvement of the Jc property directly.

On the other hand, there was correlation in the grain size and the Jc property, the Jc showed a tendency to become higher so that grain size was small.

Keywords: microstructure, grain size, non Cu Jc, Nb₃Sn, high Sn bronze

E-mail: Tagawa.kohei@hitachi-cable.co.jp

1. はじめに

ブロンズ法 Nb₃Sn 超電導線材は高磁場マグネット用途として最も適用実績を有する線材であるが、NMR 装置では、分析感度および分解能向上のため、更なる高磁場臨界電流密度(Jc)の向上が求められている。

ブロンズ法 Nb₃Sn 線材の Jc 特性は、ブロンズ中の Sn 濃度に大きく影響されることから、高 Sn 濃度化による高 Jc 化の検討が行われており、現在では Sn 濃度 16wt%ブロンズを適用したブロンズ法 Nb₃Sn 線材が実用化されている。[1]

我々は、高磁場中での一層の Jc 特性改善を目的に、より高 Sn 濃度のブロンズを用いた線材開発をおこなっており[2]、17wt%ブロンズを適用した線材作製に成功している。

今回、本線材の熱処理条件の違いによる Nb₃Sn 生成相の微視的組織と Jc 特性の相関について調査した結果について報告する。

2. 実験方法

作製した 16%Sn および 17%Sn 線材の諸元を Table 1 に、断面写真を Figure 1 に示す。

作製した線材は、Figure 2 に示すような 3 通りの条件で熱処理し、微視的組織観察および Jc 特性の評価を行った。

Table 1. Specifications of Nb₃Sn wires

Wire	17wt% Sn
Size (mm)	1.29 x 2.13
Bronze composition	Cu-17%Sn-0.3%Ti
Filament diameter (μm)	4.0
Filament number	50,749
Cu ratio	0.27



Fig.1 Cross-sectional view of the Nb₃Sn wire used 17wt%Sn Bronze

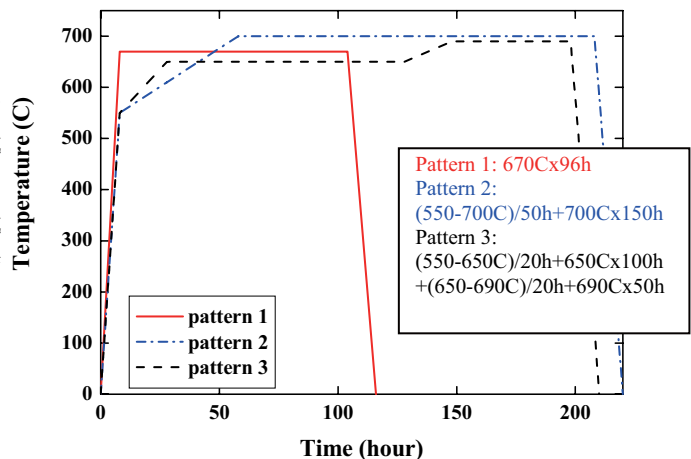


Fig.2 Heat treatment pattern

3. 実験結果と考察

熱処理後のフィラメントの SEM 写真を Figure 3 に、non Cu Jc-B 特性を Figure 4 に示す。Figure 3 からは、熱処理 pattern 2 および pattern 3 において Nb₃Sn 生成相が厚く、これらの条件が Jc 特性に優れた熱処理であるように思われたが、Jc-B 特性を比較すると、pattern 3 は Jc が高いものの、pattern 2 は pattern 1 よりも Jc は低い結果となった。

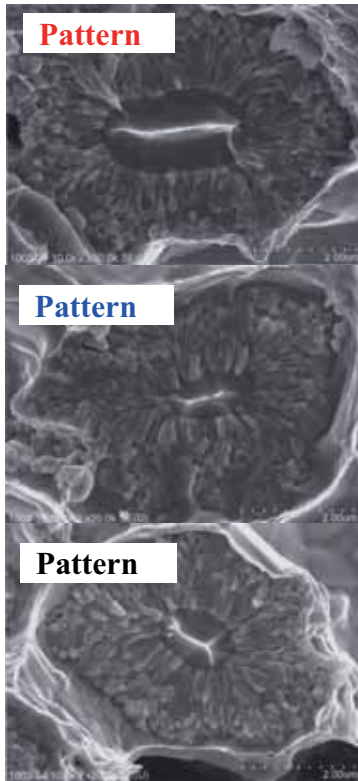


Fig.3 Cross sectional views of Nb₃Sn filaments

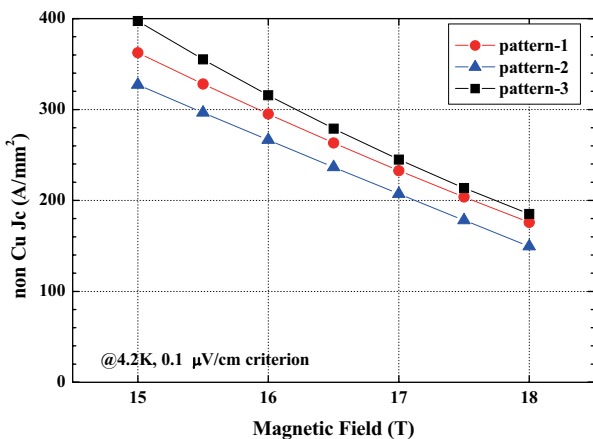


Fig. 4. non Cu Jc-B characteristics of Nb₃Sn wires

次に、Figure 3 の SEM 写真において、Nb₃Sn 結晶粒と判断できる粒を選択して平均粒度を計算し、これらの比較を行った。pattern 1 における結晶粒の選択例を Figure 5 に、平均粒度の計算結果を Figure 6 に示す。これらの結果から、結晶粒度が小さいほど Jc は高くなる傾向にあることがわかった。

4. まとめ

ブロンズ法 Nb₃Sn 線材の高磁場における Jc 特性向上を目的に、17wt%Sn ブロンズを用いた線材を作製し、最終熱処理条件を変化させた時の微視的組織および Jc 特性を比較した。

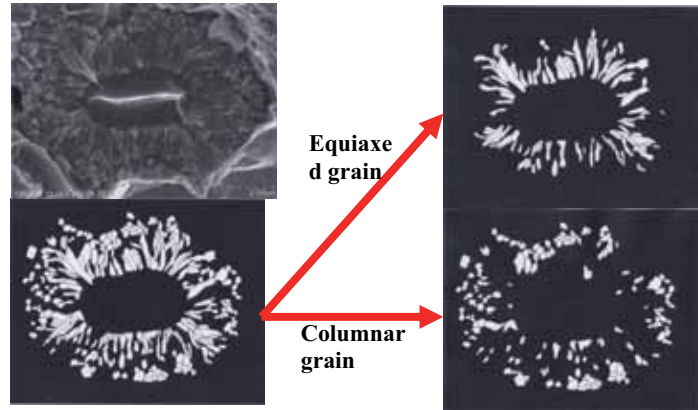


Fig. 5. Measurement of grain size (Pattern 1)

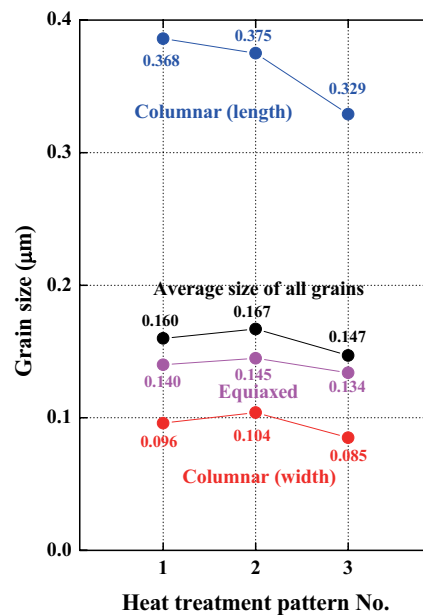


Fig. 6. Grain size in Nb₃Sn layer

Nb₃Sn 相の厚さと Jc 特性には相関は見られず、Nb₃Sn 相を増加させるだけでは Jc 特性の向上には結びつかないことがわかった。

一方、結晶粒度と Jc 特性には相関が見られ、結晶粒度が小さいほど、Jc は高くなる傾向を示した。

この結果から、結晶粒度を小さくし、かつ Nb₃Sn 相を厚くすることによって更なる Jc 特性の向上が可能となると考えられる。

参考文献

- [1] G. Iwaki et al., IEEE Trans. Appl. Supercond., 12, 1042(2002)
- [2] G. Iwaki et al., Abstracts of CSJ Conference, Vol. 74 (2006) p.77

急熱急冷条件を変化させた RHQT 法 Nb₃Al 超伝導線材

RHQT Nb₃Al superconducting wire prepared with rapid heating and quenching conditions

物質・材料研究機構 飯嶋安男、菊池章弘、伴野信哉、竹内孝夫

Y. Iijima, A. Kikuchi, N. Banno and T. Takeuchi

National Institute for Materials Science

Abstract:

The RHQT (rapid-heating, quenching and transformation) processed Nb₃Al superconducting wire has a larger critical current density J_c in high magnetic fields and better strain tolerance than Nb₃Sn does. Thus, the Nb₃Al wire is one of the most promising candidate superconductors for the large-scale and high-field applications. In this study, we investigated for optimization of the RHQ condition about JR wire of the short Nb/Al diffusion distance. And we examined the effect of the superconduction characteristic improvement of RIT and JR wire which gave drawing.

Keywords: Rapid-Heating, Quenching, Transformation, Niobium 3 Aluminum, Superconducting wire

E-mail: IIJIMA.Yasuo@nims.go.jp

1. はじめに

前報において、我々は RIT 法で作製した Nb/Al-5at%Mg 前駆体線材を用いて、急熱急冷処理時の通電電極間隔および線材移動速度（急冷速度）を変化させ急熱急冷法 Nb₃Al 線材の高 J_c 化を試みた結果、通電電極間隔を 10 から 30cm へ長くすることで 15T での J_c を約 2 倍に改善することが出来ることを報告した。本報告では Al 厚の薄い JR 法線材でも高 J_c 化が図れないか検討するために、JR 法前駆体線材を用い線材移動速度（急冷速度）と通電電極間隔を独立に設定することで急冷速度と加熱時間をそれぞれ変更し、急熱急冷条件の最適化を行い、超伝導特性に及ぼす影響について検討を行った。また、Nb₃Al への変態熱処理前の急冷線材（過飽和 bcc 固溶体線材）の加工による超伝導特性の向上が報告されているが、RIT 法および JR 法両線材においても伸線加工を施し、加工と超伝導特性との関係を調べた。

2. 実験方法

RIT 法前駆体線材は、7 芯からスタートしたダブルスタックニオブチューブ法で作製した、外径 0.73mm、Al 合金芯数 102,487 (7x121x121) 本、Al 合金芯径約 0.6 μ m、の Nb/Al-5at%Mg 多芯線材を用い、JR 法前駆体線材は外径 1.35mm、芯数 132 芯、Nb マトリックス比 0.8 の多芯線材を用いた。RIT 法線材は RHQ 処理、変態熱処理を施すと最終的に芯数 121 芯、Nb マトリックス比 3.16 の断面構成になる。

RHQ 処理は、線材移動速度 0.33、0.67、1.00m/s の 3 種類、通電電極間隔 10、20、30cm の 3 種類変化させ、加熱時間と急冷速度の違う組み合わせを RIT 法は 9 条件、JR 法は線材径が太く加熱電源容量の制約から 5 条件行った。到達温度は設定電圧を変化させて行い、直接 A15 相が出来る条件から過飽和 bcc 固溶体領域までの範囲で RHQ 処理を行った。

急冷線材の減面加工は、それぞれの条件で優れた J_c -B 特性が得られた設定電圧（温度）の中から RIT 法線材は 4 種類、JR 法線材は 2 種類を選び、カセットローラーダイスを用いて、RIT 法線材は 0.73mm から 5 条件、JR 法線材は 1.35mm から 6 条件サンプリングしながら最終約 0.5mm まで行った。

A15 相への変態熱処理は一般的な 800°C-10hr の熱処理を 800°C まで 1hr で昇温、10hr 保持、炉冷して実施した。超伝導特性は 4 端子抵抗法で測定した。 T_c は抵抗遷移の midpoint の温度とし、 I_c は電圧が 1 μ V/cm の電流値とした。JR 法線材の I_c 測定は線材保護のためのシャント抵抗を使用して行った。試料の組織観察には、光学顕微鏡、SEM 等を用いた。

3. 実験結果と考察

超伝導特性に与える減面加工の影響を調べるための伸線加工途中に RIT 法線材の一つの条件で断線が起きた。主な原因は過飽和 bcc 固溶体領域へ入ってすぐの条件のため一部分に A15 化合物が生成されていたためと考えられる。断線が起きるほどの A15 化合物の生成箇所はこの 1 回のみで、その後および他の条件では、無断線で伸線加工することが出来た。RIT 法線材は断面構造の制約から Nb/Al の拡散距離の長いところが有り、少なくとも最高到達温度が過飽和 bcc 固溶体生成領域に入った直後は RHQ 処理後のフィラメント中に残留 Nb が存在する。また、フィラメント間のマトリックスが JR 法線材と比べ厚いため、それらが均一な伸線加工を妨げる原因になった可能性がある。

図 1 に RHQ 処理直後の線材を伸線加工した時の断面減少率と T_c との関係を示す。黒塗りが RIT 法線材で通電電極間隔が 10 と 30cm、白抜きが JR 法線材で通電電極間隔が 20 と 30cm を示している。RIT 法線材は減面加工を施すと T_c が減少する傾向を示した。一方、

JR 法線材は T_c にあまり大きな変化は無く、通電電極間隔が 30cm の線材で約 80%の加工を加えたときに最高の T_c 19.5K が得られた。図 2 に RHQ 処理直後の線材を伸線加工した時の断面減少率と 21T、4.2K における $core-J_c$ との関係を示す。JR 法線材、通電電極間隔 30cm の場合、断面減少とともに T_c はほとんど変化が無かったが $core-J_c$ は向上し約 60%でピークを示し、加工無に比べ約 2 倍に向上した。しかしながら、他の試料は T_c と無関係に減面加工とともに $core-J_c$ が減少する結果となった。本実験の試料は加工無の状態で最高の J_c -B 特性を示した条件で行ったため、1 条件を除いて特に RIT 法線材については急冷直後の線材フィラメントに微量の A15 相が含まれていた可能性があり、それが原因で均一な加工が出来なかったと考えられる。

4. まとめ

Al 厚 (Nb/Al 拡散距離) の違う線材を用い電極間距離を変化させ RHQ 処理条件の最適化を行った。

RIT 法線材 (Al 厚が厚い) の場合、RHQ 処理時の電極間距離を 10 から 30cm にする (昇温時間を長くする) ことで J_c -B 特性が向上し、Al の薄い JR 線材と同等の値が得られた。しかしながら、減面加工による J_c 特性向上は得られなかった。RIT 法線材の断面構成による残留 Nb やフィラメント間隔が長いことおよび微量の A15 相の生成の影響により減面加工が良好でなかったためと考えられる。JR 線材 (Al 厚が薄い) の場合、RHQ 処理時の電極間距離を 30cm まで長く (昇温時間を長く) しても従来線材の J_c -B 特性との大きな違いは見られなかった。加工が良好であった試料の減面加工による J_c -B 特性の向上は従来線材と同程度であった。今後、Al 厚の厚い線材で減面加工による更なる J_c の向上を図るには、RHQ 処理条件、変態熱処理条件等の検討が必要である。

本研究の一部は新エネルギー・産業技術総合開発機構の産業技術研究助成事業および文部科学省の原子力試験委託費から助成金を受けて実施されたものである。

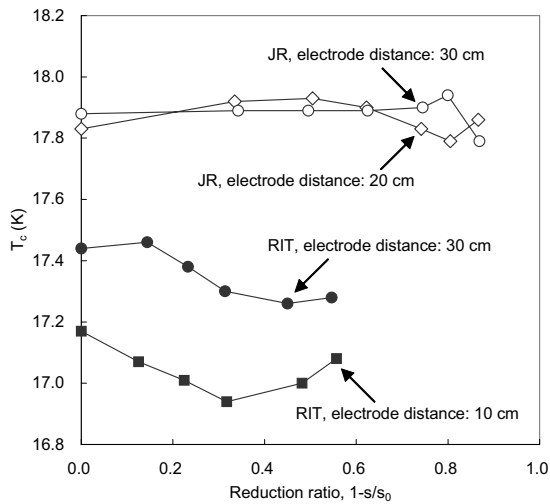


Fig. 1 Dependence of T_c on reduction ratio of cross section.

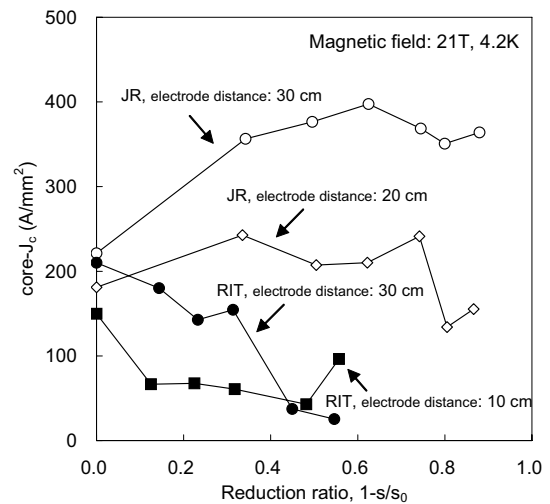


Fig. 2. Dependence of J_c on reduction ratio of cross section.

16wt%Sn ブロンズを用いた平角 Nb₃Sn 線材の Jc-B 特性

Jc-B properties of rectangular shaped Nb₃Sn superconducting wires prepared with 16wt%Sn bronze.

JASTEC 村上幸伸、安中弘行*¹、林征治
Yukinobu Murakami, Hiroyuki Yasunaka*¹, Seiji Hayashi
Japan Superconductor Technology Inc.

*¹ Sinko Research Co., Ltd.

物質・材料研究機構 松本真治、浅野稔久、伊藤喜久男、木吉司
Shinji Matsumoto, Toshihisa Asano, Kikuo Itoh, Tsukasa Kiyoshi
National Institute for Materials Science

Abstract:

A rectangular shaped Nb₃Sn superconducting wire with 16wt%Sn bronze was manufactured to investigate the critical current density (Jc). The Jc-B properties of the wires prepared with several conditions of three-step heat treatment were measured in high magnetic field region by the hybrid magnet in NIMS. As the results, all samples show almost same Jc in high magnetic field higher than 21T, but the sample that was heat-treated for longer duration at lower temperature shows higher Jc in relatively low magnetic field.

Keywords: Nb₃Sn superconducting wire, critical current density, 16wt%Sn bronze, three-step heat treatment

E-mail: murakami-jastec@kobelco.jp

1. はじめに

ブロンズ法 Nb₃Sn 線材においては、ブロンズ中の Sn 濃度を増加させることが臨界電流密度向上に有効であり、現在では 16wt%Sn ブロンズを用いた Nb₃Sn 線材が実用化されている¹⁾²⁾。一方、ブロンズ法 Nb₃Sn 線材において、拡散熱処理を低温+高温の2段階で行うことにより、Jc が向上することが近年分かってきており、筆者らは 16wt%Sn ブロンズを用いた Nb₃Sn 線材にこの2段階熱処理を適用することで、より高い Jc を実現してきた。

ただ、なぜ2段階熱処理で Jc が向上するのかについてはよく分かっておらず、内部拡散法 Nb₃Sn 線材で行われているような多段階熱処理を適用すると Jc がどう変化するかも興味深い。今回、その様な観点から3段階熱処理による Jc の変化を調査したので、その結果について報告する。

2. 実験方法

今回製作したブロンズ法 Nb₃Sn 線材の断面を Fig.1 に示す。その諸元は Table 1 に示す通りである。昨年度行った2段階熱処理では、低温側の熱処理時間を延ばすことが Jc 向上に有効であるという結果を得た³⁾が、何故 Jc が向上するのかはまだ十分に解明されていない。熱処理条件についても、最適なものが確立されているわけではないが、今年度は Table 2 に示す HT-1 から HT-5 の5条件の3段階熱処理を実施し、高磁場中の Jc を評価した。また、1段階熱処理と2段階熱処理の代表的な条件 (Ref-1,2) で過去に得られた結果との比較を行った。また、各ステップの熱処理温度は 550°C-620°C-700°C に固定し、それぞれの保持時間を変化させることで HT-1 から HT-5 の条件を設定しているが、これはどの温度域の熱処理が Jc 向上に有効かを明確にするためである。



Fig. 1 Cross sectional view of the Nb₃Sn wire

Table 1 Specifications of the Nb₃Sn wire

Cu to non Cu ratio	0.3
Bronze matrix	Cu-16wt%Sn-0.5wt%Ti
Filament material	Nb
Number of filaments	20311
Filament diameter (μm)	5.0

Table 2 Heat treatment condition of the samples

Sample	Temperature and duration		
	550°C	620°C	700°C
Ref-1	-	-	100hrs
Ref-2	-	150hrs	50hrs
HT-1	100hrs	50hrs	50hrs
HT-2	50hrs	100hrs	50hrs
HT-3	50hrs	50hrs	100hrs
HT-4	150hrs	50hrs	50hrs
HT-5	50hrs	150hrs	50hrs

試料はコイル状とし、4端子法により得られた I-V 曲線から $10\mu\text{V/m}$ の電界基準にて J_c を評価し、非銅部の断面積で J_c を除して nonCu J_c を求めた。なお、測定は物質・材料研究機構の 30T ハイブリッドマグネットにて実施した。

3. 実験結果と考察

本線材に HT-1 から HT-5 の熱処理を施したときの J_c (nonCu J_c) の磁場依存性を Fig.2 に示す。また、18T および 20T での J_c を横軸熱処理条件でプロットしたものを Fig.3 に示す。Fig.2 より、各熱処理条件による J_c の差はほとんど見られないが、Fig.3 によると 620°C の熱処理時間を長くしたもの(HT-2、HT-5)が若干高い J_c を示していることが分かる。

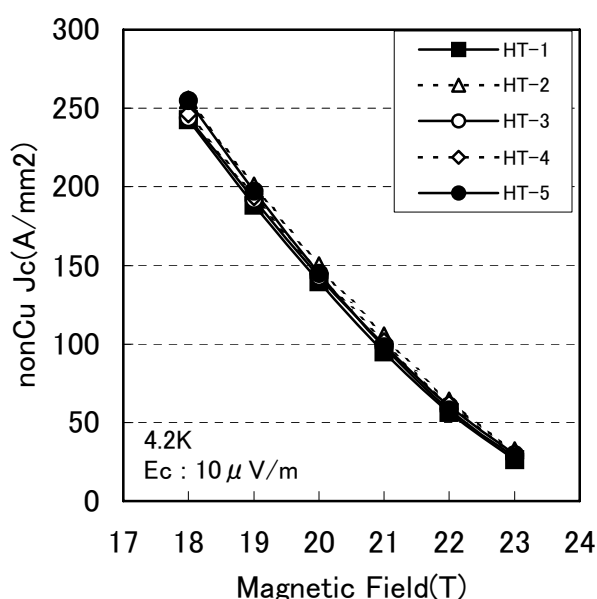


Fig.2 J_c -B properties of the sample for several three-step heat treatment conditions.

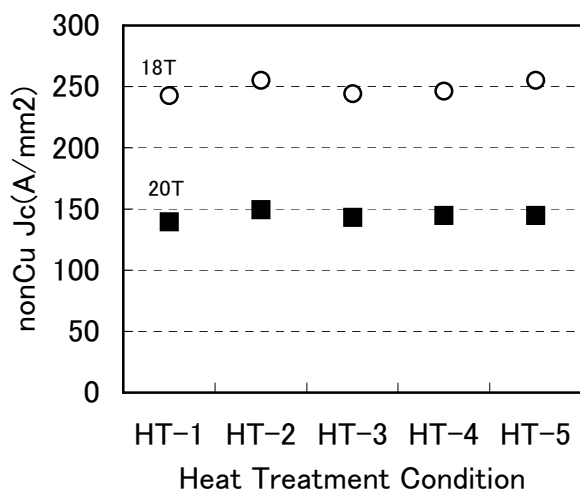


Fig.3 Comparison of the sample J_c at 18T and 20T

次に HT-5 と Ref-1 および Ref-2 の熱処理条件での J_c を Fig.4 に示す。1 段階熱処理 (Ref-1) と比較すると明らかに 3 段階熱処理 (HT-5) で J_c が向上しているが、2 段階熱処理 (Ref-2) との差は僅かであり、今回追加した 1 段階目 (550°C) の熱処理の効果はほとんど認められない。

以上のことから、 550°C という温度域での保持による J_c 向上効果があるかどうか明確なことは言えないが、 620°C で一定時間保持することは J_c 向上に効果があると言える。

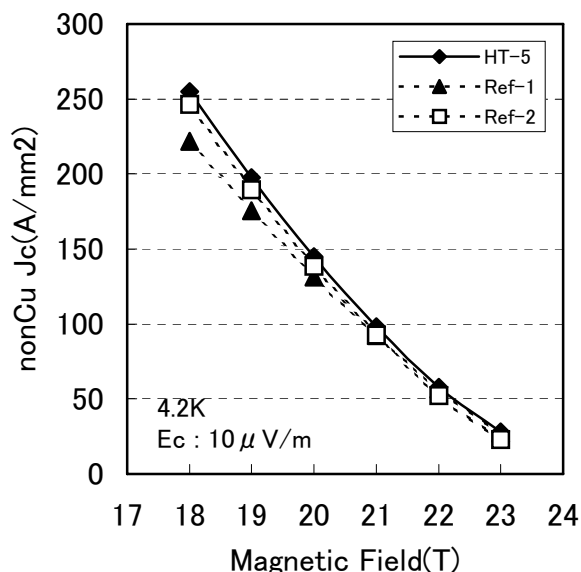


Fig.4 Comparison of J_c -B properties with different heat treatment steps.

4. まとめ

16wt%Sn ブロンズを使用して製作した平角 Nb_3Sn 線材に対して 5 条件の 3 段階熱処理を施し、 J_c の磁場依存性を評価した。その結果、3 段階熱処理では、1 段階熱処理に比べて J_c の向上が見られるが 2 段階熱処理とはほぼ同等の J_c を示し、少なくとも 550°C という低温側にステップを追加しても J_c の向上は期待できないことが分かった。このことから、 J_c 向上には 620°C 前後の温度域である程度長時間保持することが有効と考えられ、この温度域でどのような反応が起こっているかを調べることで高 J_c 化のメカニズムが明らかになると期待される。

参考文献

- 1) 村上幸伸ほか：“16wt%Sn ブロンズを用いた実用規模 Nb_3Sn 線材の開発” TML Annual Report 2003, p.48-49.
- 2) 村上幸伸ほか：“16wt%Sn ブロンズを用いた平角 Nb_3Sn 線材の高磁界特性” TML Annual Report 2004, p.68-69.
- 3) 村上幸伸ほか：“16wt%Sn ブロンズを用いた平角 Nb_3Sn 線材の J_c -B 特性” TML Annual Report 2006, p.59-60.

ITER 用 Nb₃Sn 超伝導素線の JcBTε特性の測定

Measurement of the JcBTε characteristics of Nb₃Sn superconductor for ITER

独立行政法人 日本原子力研究開発機構 奥井 良夫、辺見 努、布谷 嘉彦

Yoshio OKUI, Tsutomu HEMMI, Yoshihiko NUNOYA

Japan Atomic Energy Agency

物質・材料研究機構 伊藤喜久男

Kikuo ITO

National Institute for Material Science

Abstract:

We are examining the JcBTε characteristic of the superconducting wire for ITER in JAEA. The Walters-Spring in NIMS can apply more wide-ranging strain to the wires. But it was difficult to control the temperature of sample. We improved the shape of Spring and optimized parameters of temperature-control. We could measure the JcBTε characteristic of Nb₃Sn wires for ITER in wide range of strain and temperature.

Keywords: ITER, Nb₃Sn, JcBTε

E-mail: nunoya.yoshihiko@jaea.go.jp

1. はじめに

ITER 用超伝導線の特徴を把握するため、歪と温度、磁場による臨界電流の特性 (JcBTε特性を日本原子力研究開発機構 (原子力機構) の装置で測定してきた。その信頼性向上と効率化が ITER 用超伝導コイルの調達に向けて重要である。そこで、原子力機構の装置とは異なる歪み印加方式である Walters-Spring を用いた物質・材料研究機構保有の装置が利用できるか、昨年度から共同研究として評価を行っている。昨年度は、歪みの印可については問題なかったこと、4.2K では問題なく測定できることを報告した。今年度はスプリングの改良と温度調節の各設定値の見直しを実施して、より広範な温度領域で測定を行い、ITER 用 Nb₃Sn 素線の JcBTε特性を測定することができた。

2. 実験方法

Fig. 1 に歪み印加治具と温度調節機構の模式図を示す。外周に沿って超伝導線を半田付けした Walters-Spring の下側を固定し、上側を超音波モータで回転させることで超伝導線に歪みを印加する。歪み印加治具は VTI と呼ばれる温度可変インサートデューワに収められる。超伝導線の温度調節はこの VTI と上下ターミナル及び超伝導線に沿って設けられたサンプルヒータで行われる。外部磁場用マグネットは 18T マグネットを用いた。Walter-Spring の中央部に電圧タップと温度計を 2 箇所設け Ic と温度を各々測定する。歪みゲージは超伝導線の表面に接着剤で固定した。以上の実験方法により ITER 用 Nb₃Sn 素線について、外部磁場 11~13T、温度 4.2~10K、印加歪み -0.64%~0.82% の範囲で測定を行った。

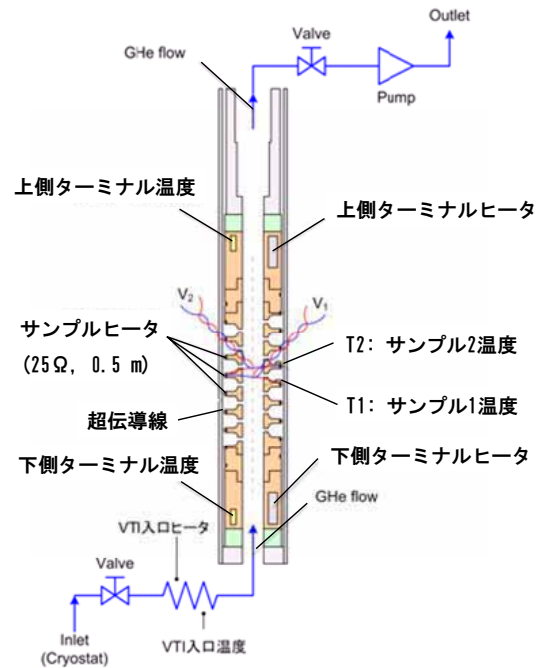


Fig. 1 Diagram of experimental set-up

3. 実験結果と考察

3-1 Walters-Spring の改良

室温で歪みを印加する校正試験において、既存の Walters-Spring がスパイラル溝の端部で破断してしまった。破断面を電子顕微鏡で観察したところ延性破壊を示すディンプルが確認された。よって破断箇所での引張強さを越えた可能性が高い。Fig. 2 に FEM 解析の結果を示す。左側が既存の形状で、右側が改良した形状である。破断した箇所において 1930MPa という高い応力集中が見られる。使用した材料の検査成績書によれば引張強さは 1285MPa であり、1.5 倍の応力が加わっ

たことになる。溝端部の形状を見直したことにより、応力集中は1100Mpa まで緩和された。また、ターミナル部での発熱を抑え温度調節が容易になるように、ターミナル部を長くした。

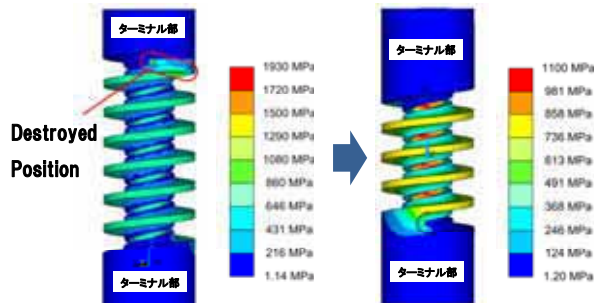


Fig. 2 FEM analysis for improvement on the spring

3-2 温度調節の各設定値の見直しと臨界電流測定

VTI ポンプ入り口のバルブをほぼ全開とし、VTI 内のヘリウムガス流量を増やすことでサンプルへの冷凍能力を上げた。冷凍能力が上がることでサンプル通電に伴う発熱に追従してヒーターパワーを制御することが容易になると考えた。また、発熱の大きいターミナル部の目標温度を低めに設定した。ターミナル部の目標温度、温度調節器の制御係数 PID、サンプルへの通電速度を適切な値に設定し、サンプルの I_c と温度を測定した。外部磁場 12T で I_c を測定した時の温度測定の結果を Fig. 3 に示す。実丸印は電圧タップ部分の温度 T2 の I_c 測定時までの温度上昇、空丸印は 2 つの電圧タップ部分の I_c 測定時の温度差を示している。通電電流が 200A 付近でも +70mK 以内で制御できている。また、電圧タップ間の温度差も全温度領域で ± 40 mK 以内で制御されており、サンプルの電圧タップ部分で温度分布がほとんどなく I_c 測定に十分な温度制御が可能になったことが確認できた。

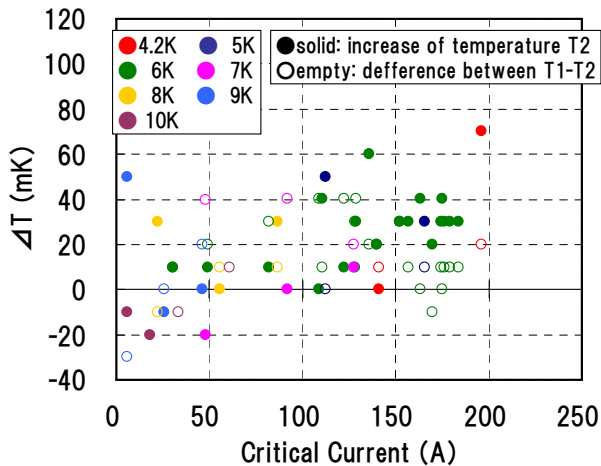


Fig. 3 Results of temperature control at 12 T

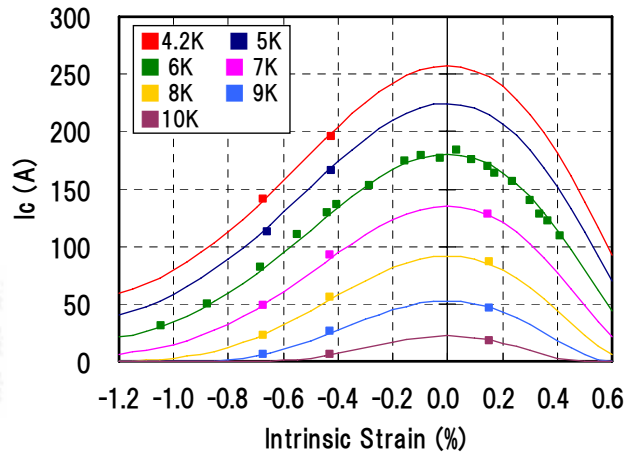


Fig. 4 I_c vs Strain of Nb₃Sn strand at 12 T

また、外部磁場 12T における $J_c B T_e$ 特性を Fig. 4 に示す。四角印が実測値であり実線が Durham 大の式によるフィッティングカーブである。

4. まとめ

昨年度に引き続き、物質・材料研究機構保有の歪み印可治具を使用して $J_c B T_e$ 特性が測定可能かの評価を行った。Walters-Spring の改良と温度調節の各設定値の見直しによって、全温度領域で測定が可能であることが確認でき、ITER 用 Nb₃Sn 素線の $J_c B T_e$ 特性を得ることができた。これで、日本国内では原子力機構及び物質・材料研究機構の 2 箇所まで測定できることになり、測定の信頼性向上と効率化が達成された。

新製法による Nb₃Sn 超伝導線材の強磁場特性

High-Field Performance of Nb₃Sn Superconductors Prepared by a new Process

東海大学工学部 太刀川恭治、林裕貴、中田光荣、佐々木弘樹、山口真弘
Kyoji Tachikawa, Yuuki Hayashi, Koei Nakata, Hiroki Sasaki, Masahiro Yamaguchi
Faculty of Engineering, Tokai University
物質・材料研究機構 竹内孝夫
Takao Takeuchi
National Institute for Materials Science

Abstract:

Sn-Ta based alloy buttons of different compositions were prepared by the reaction among constituent metal powders at ~780°C. The buttons were then pressed into plates. Sn-Ti based alloy plates were sliced from the melt and cast ingot. Resulting Sn-based alloy plates were rolled into thin sheets, which were laminated with a Nb sheet and wound into a Jelly Roll (JR) composite. The composite was encased in a sheath, and fabricated into a thin wire followed by a heat treatment at 700-775°C. The JR wires using Sn-based alloy sheets show a non-Cu J_c of 200-250 A/mm² at 20T and a B_{c2} (mid) of 26.8T at 4.2K. It has been found that the Nb diffuses into the Sn-based alloy layers, and Nb₃Sn layers are synthesized by the mutual diffusion between the Nb and Sn-based alloy. This new diffusion process yields thick Nb₃Sn layers with stoichiometric A15 composition, which may be the main origin of excellent high-field performance obtained in the present wires.

Keywords: superconductor, Nb₃Sn, Sn-Ta sheet, Sn-Ti sheet, Jelly Roll process, diffusion reaction, high-field performance
E-mail: tacsuper@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

1. はじめに

本研究では Sn 基合金のシートを用いてジェリーロール (JR) 法 Nb₃Sn 線材を作製し、シート組成の組織と超伝導特性に対する影響を調べるとともに、Nb₃Sn 層の拡散生成機構について研究した。

2. 実験方法

Sn-Ta 系合金は、Sn,Ta,Cu-Ti 粉末を目的の組成に秤量し、775°C、10 時間で熔融拡散シタイトに凝縮したボタン状のインゴットを得る。このインゴットをプレスによって、プレート状に加工し、さらに、平ロール圧延により厚さ 90 μm のシート状に加工した。一方、Sn-Ti 系合金は (株) 大阪合金工業所に依頼し溶解鋳造法により作製したインゴットからスライスしたプレートをを用いたが、シートまでの作製プロセスは Sn-Ta 系合金と同じである。作製したシートに厚さ 100 μm の Nb シートを重ね、Nb-Ta 芯に巻きつけ複合体を作製した。作製した JR 複合体を Nb-3.3at%Ta シースに挿入し、溝ロールで 2.7mm 角棒に加工した後、スエーディングとカセットローラーダイスにより 1.4mm φ の丸棒に加工した。線材を 700°C-775°C で真空熱処理し、その組織と組成を光学顕微鏡、SEM、EPMA を用いて観察した。臨界電流 I_c を直流四端子法により測定し、非銅部臨界電流密度 non-Cu J_c は I_c を線材全断面積で除して求めた。また磁界掃引によって上部臨界磁界 B_{c2} を測定した。これらの測定は 4.2K で行った。

3. 実験結果

Fig.1 に 725°C または 750°C で熱処理した Sn-Ta 系シート線材の高磁界特性を示した。non-Cu J_c は熱処理温度に依存するが、広いシート組成範囲で 4.2K、20T で 200-250A/mm²、22T で 120-150 A/mm² の値が得られる。これらの値は現在実用されているブロンズ法線材の約 2 倍に相当する。Sn/Ta の原子比は 4/1 が適当で、Ti を添加すると少量の Cu 添加でも厚い Nb₃Sn 層が生成される。また図から 750°C 熱処理線材の B_{c2} (4.2K) は、27.2T(on)、26.8T(mid)、26.4T(off) と Nb₃Sn 線材としては最高の値を示すことがわかる。

一方、Fig.2 に種々の Ti 量の Sn-Ti 系シート線材の I_c (non-Cu J_c)-磁界曲線を示した。シートの Cu 量は 5wt% で、Ti 量を 2、3、4wt% と増やすに従い I_c が高められるが、これは Nb₃Sn の厚さが増すためである。また、Sn-Ta 系同様熱処理温度が低いと低磁界側の J_c は高められるが高磁界側の J_c は低下する。750°C で熱処理後は 4.2K、22T で ~150A/mm²、また 725°C 熱処理後は 20T で ~230A/mm² と、Sn-Ta 系線材と同等な高磁界特性のえられることがわかった。

Fig.3 には、4/1(Sn/Ta)-3Ti+3Cu シート線材のシース部に生成された Nb₃Sn 層の EPMA マッピング及び線分析結果を示したが、約 70 μm の厚い Nb₃Sn 層が生成されている。緑の平行なラインの内側を線分析し、その結果 Sn は化学量論比組成の 25at% となっていることがわかる。さらに Nb₃Sn 層のなかで Nb と Sn には濃度勾配がなく極めて均質な層が出来ていた。これが厚いだけ

でなく質のよい Nb₃Sn 層が生成される JR 法の特徴であり、従来の線材より格段に高い高磁界特性がえられる理由と考えられる。Ta は 3at%程度が Nb₃Sn 層に含まれ、Nb と置換されていると考えられる。Ti 及び Cu はほぼ Sn-Ta シート部に残留していた。また、Fig.3 のマッピングから Sn-Ta 部に Nb が約 35at%拡散していることがわかった。ブロンズ法線材の Nb₃Sn 層では、ブロンズ側の Sn 濃度は 25at%であるが、Nb 芯側では 17at%程度に低下し、大きい濃度勾配がみられる。

Fig.4 に Sn-Ta 系シート線材における拡散過程の模式図を示した。まず、シース部と Nb シート部から Nb が Sn-Ta 系シート側に拡散し、そのかわりに Sn-Ta 系シートから Sn がシース部と Nb シート部に拡散する。この相互拡散により Sn-Ta 部に拡散後のボイドの無い厚い Nb₃Sn 層が生成される。また、Ta と Ti の存在により拡散が促進され、~1wt%の少量の Cu 添加でも厚い Nb₃Sn 層が生成できる。反応後の Sn-Ta 層は Sn-Ta-Nb の 3 元相となる。この相互拡散により Nb₃Sn

層の Sn 濃度が化学量論比となり濃度勾配が生じないと考えられる。ブロンズ法では Nb がブロンズに拡散することはなく、Sn が Nb に拡散する一方向拡散のため濃度勾配が生じると考えられる。

さらに、Sn-4wt%Ti-5wt%Cu シート線材の断面について EPMA 分析を行ったところ、シース部に約 60 μm の厚さの Nb₃Sn 層が生成され、Sn 量も 25at%の化学量論組成であり、また Sn-Ta 系シートを用いた線材同様に Nb が Sn-Ti 系シートに拡散し、相互拡散により Nb₃Sn 層が生成されることがわかった。

しかし、Sn-Ta 系では 700℃台に熱処理温度を下げる Cu 量が 1wt%でもよいのに対して Sn-Ti 系では 5wt%を必要とするので、Sn-Ti 系より Sn-Ta 系の方が拡散促進の効果がやや大きいと考えられる。また、Sn-Ta 系合金の方が融点の高い長所をもつ。一方、Sn-Ti 系合金は溶解鑄造法で作製出来るので Sn-Ta 系合金に比べ安価で大量生産に向く利点を有する。

Composition : (Sn/Ta at./ratio, 4/1) -3~7at%Ti+1~3wt%Cu
 Non-Cu J_c(4.2K) : 200-250A/mm² @ 20T, 120-150A/mm² @ 22T
 Heat Treatment : 725℃×120h or 750℃×100h

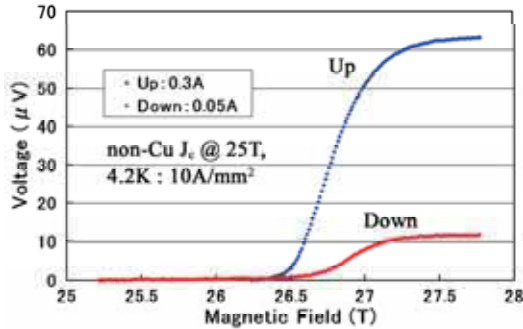


Fig.1 B_{c2} transition at 4.2K for 4/1(Sn/Ta)-4Ti+3Cu sheet wire reacted at 750℃ for 100h. Non-Cu J_c's at 20T and 22T for Sn-Ta based sheet wire are also indicated.

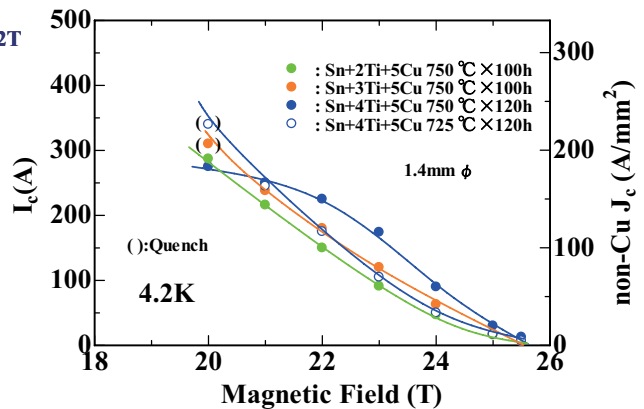


Fig.2 I_c(non-Cu J_c) versus magnetic field curves of different Sn-Ti based sheet wires.

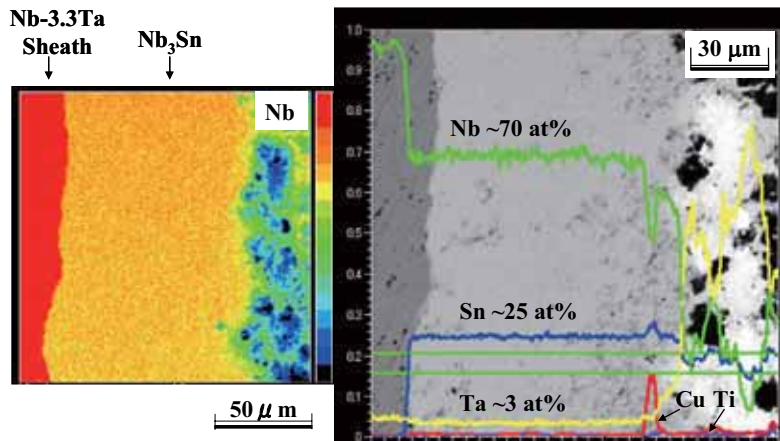


Fig.3 EPMA composition mapping of Nb (left), and line scanning curves (right) for Nb₃Sn layer formed on the sheath in the 4/1(Sn/Ta)-3Ti+3Cu sheet wire reacted at 750℃ for 100h.

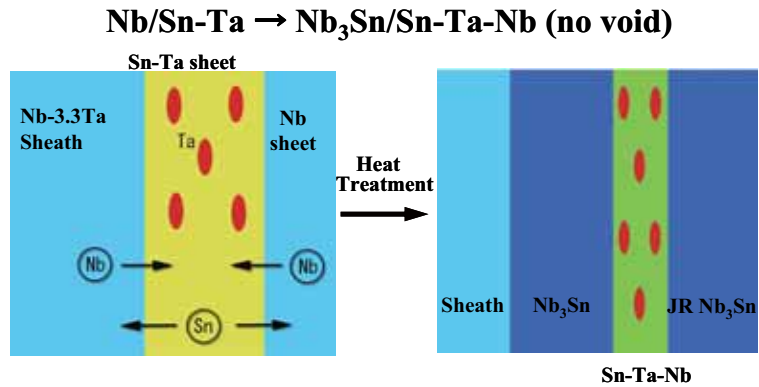


Fig.4 Schematic diffusion reaction in the Nb/Sn-Ta JR wire.

4. まとめ

Sn-Ta 系合金シートを用いた JR 法線材では広いシート組成で 20T 以上で大きい non-Cu J_c がえられ、また中点 26.8T の B_{c2} (4.2K) を示した。また、4wt%Ti を含む Sn-Ti 系合金シートを用いた JR 法線材でも Sn-Ta 系に近い non-Cu J_c がえられた。さらに本研究では Sn-Ta 系または Sn-Ti 系合金と Nb を積層した構造の材料では、Sn 基合金と Nb の間の相互拡散によりボイドの発生なしに Nb₃Sn 層が生成される新しい機構を見出した。その結果拡散が促進されて厚い Nb₃Sn 層が生成されるとともに、Sn 量が化学量論組成で濃度勾配がなく、これらのことが本線材に本質的に優れた特性を与えることを明らかにした。

Sn-Ta 系合金シートを用いて製作した Nb₃Sn 超電導線の 高磁界臨界電流特性

Critical current of the Nb₃Sn wires manufactured from Sn-Ta based sheet at high magnetic fields

古河電気工業株式会社 遠藤 壮, 八木澤 進, 杉本昌弘, 坪内宏和
Sakaru Endoh, Susumu Yagisawa, Masahiro Sugimoto, Hirokazu Tsubouchi
Furukawa Electric Co.,Ltd.
東海大学工学部 太刀川恭治
Kyoji Tachikawa
Faculty of Engineering, Tokai University
物質・材料研究機構 佐藤明男, 小菅通雄
Akio Sato, Michio Kosuge
National Institute for Materials Science

Abstract:

Critical current properties of the Nb₃Sn wires manufactured by Jelly Roll (JR) process with Sn-Ta based alloy sheet at high magnetic fields were investigated. It has been known that the JR wires using Sn-Ta based alloy sheet show higher critical current properties than bronze-processed wires. The copper stabilized JR wires with different content of Sn-Ta based alloy sheet were manufactured and their performance was investigated by 30T hybrid magnet. In the JR wire using 3/1(Sn-Ta)-2.5Cu-4Ti sheet and heat treated at 725°Cx100H, the critical current density without copper is 191A/mm² at 20T. This result is appreciably higher than the critical current density of commercial bronze-processed Nb₃Sn wires.

Keywords: high magnetic field, superconductor, Nb₃Sn, Jelly Roll process, Sn-Ta sheet, heat treatment condition

E-mail: sakaru@ho.furukawa.co.jp

1. はじめに

近年 Nb₃Sn 超電導線の臨界電流特性向上のために種々のアプローチが開発されているが、この中で熔融拡散処理により得た Sn-Ta 合金を薄いシート状に圧延加工した後、Nb シートとともにジェリーロール法(以下 JR 法)によって製作された Nb₃Sn 超電導線において、従来の実用ブロンズ法 Nb₃Sn 超電導線と比較して特に高磁界下において優れた特性が得られる。¹⁾ 更にこの Sn-Ta 合金に少量の Cu や Ti を添加することにより熱処理温度を低下させ、また高磁界特性を改善しうることでも示されている。このように Sn-Ta 系合金を用いた JR 法 Nb₃Sn 超電導線は、その超電導特性において十分な実用性を発揮していると言える。一方実用化のためには、銅安定化、多芯化など線材設計における適正化を図るとともに、製作方法や熱処理条件などでより実製造を意識したプロセス開発が必要である。今回著者らは数種の Sn-Ta 系合金を用いて銅安定化単芯線を製作し、実用線として良好な高磁界特性の得られる適正な組成の探索を行うとともに、これらの熱処理温度依存性も調査したので報告する。

2. 実験方法

今回製作した 3 種の Sn-Ta シート法 Nb₃Sn 超電導線の諸元を Table 1 に、その代表的な断面写真を Fig.1 に示す。Sn-Ta 系合金の組成は Sn-Ta-Cu(#1)をベースとして、Ti 添加有無と添加量の効果(#2, #3)、また Sn-Ta

系合金母相中の Ta 量の影響(#2 と #3 との比較)を検証することを目的として選定・調整した。各線材の Sn-Ta 系合金組成となるように原料粉を混練調整し、2×10³Pa 以下の高真空中 775°C で熔融拡散処理して母材インゴットを得たのち、冷間プレス・圧延を経て 0.1mm 厚さのシートとした。これを 0.1mm 厚さの Nb シートとともに Nb-1Ta 芯の周囲に多重巻きしたものを Cu 外管/Nb-1Ti 内管の中に充填して複合ビレットを製作した。これら複合ビレットに冷間加工を加え、最終線径 φ1.0mm まで伸線加工を施して各々約 50m の最終線長を得た。この冷間加工工程において、線材に起因する断線などの異常はいずれの線材でも発生しなかった。

製作した φ1.0mm の最終線材から評価用サンプルを取り出し、φ25mm のスパイラル形状として 675°C, 700°C, 725°C, 750°C の各温度で 100 時間熱処理を施して Ic 測定用サンプルとし、四端子法により 17T 以下の通電試験を行い、得られた I-V 曲線から 0.1μV/cm の電界基準で Ic-B 特性を評価した。これら 17T 以下の予備的な評価の中で、特に高磁界特性の優れるものについて 30T ハイブリッドマグネットを用いて 18T 以上の高磁界下特性を測定し、0.1μV/cm の電界基準で Ic-B 特性を評価した。

3. 実験結果と考察

Fig.2 に製作した Sn-Ta シート法 Nb₃Sn 超電導線の 17T 以下の Jc-B 特性を示す。Sn-Ta 組成について見る

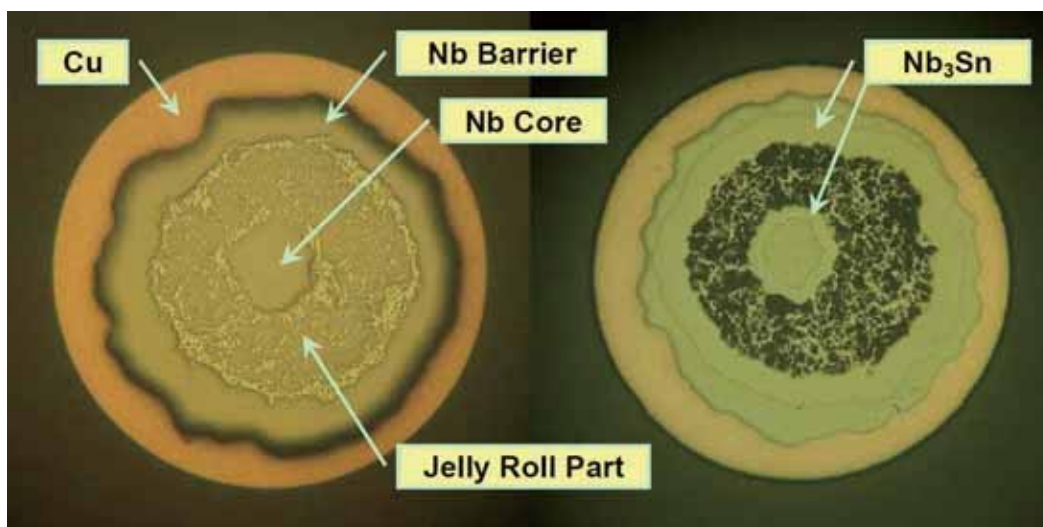
と、Ti 添加のない#1 に比べて Ti 添加を施した#2, #3 ではいずれも高磁界側で J_c 値の向上が見られ、特に Ti 添加量の多い#2 では熱処理条件を適正化することで全磁場範囲に亘って最も高い特性が得られている。これは Ti 添加により Nb_3Sn 層の生成促進が図られ、Ti 添加量が 4at%と多い方がより効果が大きいこと、また Ti を添加することにより特に高磁界側での J_c 向上に寄与しうることを示している。

一方反応熱処理温度依存性について見ると、Ti 添加していない場合に比べて Ti 添加した場合には熱処理温度による影響が顕著に現れている。Ti 添加をしていない#1 で 675°Cの低温でも比較的高い J_c が得られているのは、#2, #3 に比べて Cu 添加量が多いことで Nb_3Sn 生成の触媒効果がより明確に現れており、#2 や#3 では Ti を添加した代わりに Cu 添加量を減らしているために、Cu の触媒効果が抑制されていると推察される。また Ti 添加した場合には、 Nb_3Sn の層厚が増加して高磁界側での特性向上に繋がると考えられる。

以上の評価結果から特に高磁界特性の良好と考えられる#2, #3 の 725°Cと 750°Cの反応熱処理を施したサンプルについて、30T ハイブリッドマグネットにより 18T 以上の高磁界下特性を評価した。結果を Fig.3 に示す。測定は 24T から順次減磁しながら行ったが、#3 では 21T 以下の領域で発生したクエンチの影響により線材にダメージが加わり、特性が劣化している。一方#2 ではクエンチが観測されたもののダメージは見られず、17T 以下の測定結果とよく一致している。この中で #2-725°Cでは 20T で 191A/mm²とブロンズ法 Nb_3Sn 線 (16wt%Sn+0.2wt%Ti ブロンズ, 130~150 A/mm²) と比べて 30~50%程度高い臨界電流特性が得られており、実用化を想定した銅安定化線においても良好な高磁界特性が得られることが示された。

Table.1 Parameters of the Jelly Roll Sn-Ta based composite wires

Wire No.		#1	#2	#3
Composition	Sn-Ta	3/1-5Cu	3/1-2.5Cu-4Ti	4/1-3Cu-3Ti
		Sn:Ta=3:1(at%) Cu=5wt%	Sn:Ta=3:1(at%) Cu=2.5wt% Ti=4at%	Sn:Ta=4:1(at%) Cu=3wt% Ti=3at%
	Nb core	Nb-1wt%Ta	Nb-1wt%Ta	Nb-1wt%Ta
	Nb barrier	Nb-1wt%Ti	Nb-1wt%Ti	Nb-1wt%Ti
Volume fraction	Cu stabilizer	48%	32%	32%
	Nb core	2%	4%	4%
	Nb barrier	36%	34%	34%
	Jelly roll	14%	30%	30%



(A) Before heat treatment

(B) After heat treatment (725°C×100hr)

Fig.1 Typical cross sectional view of #2 wire (φ 1.0mm)

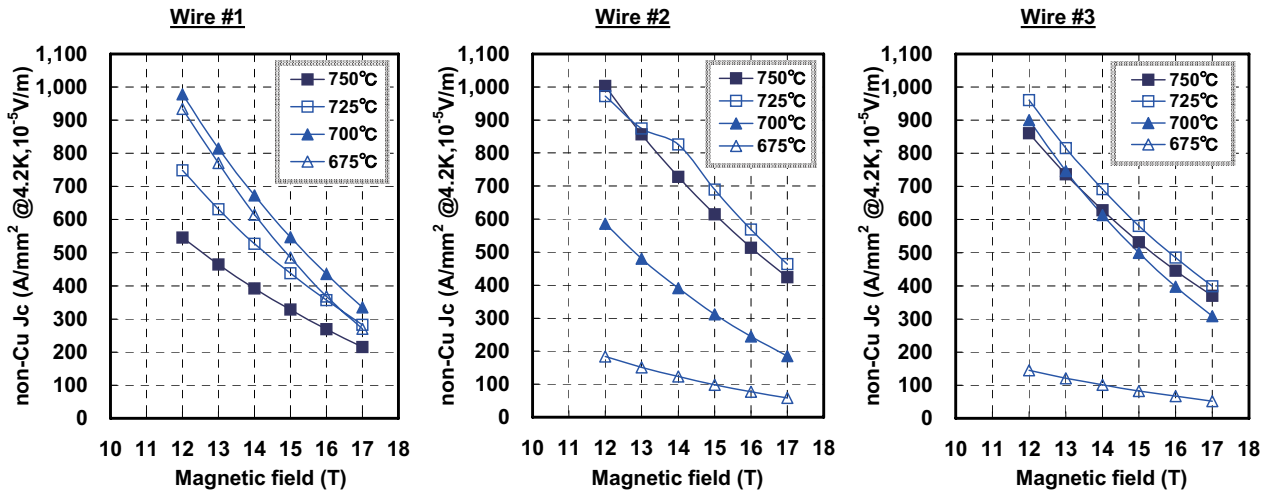


Fig.2 Sn-Ta sheet composition and heat treatment condition dependence in Jc-B characteristics of the different wires

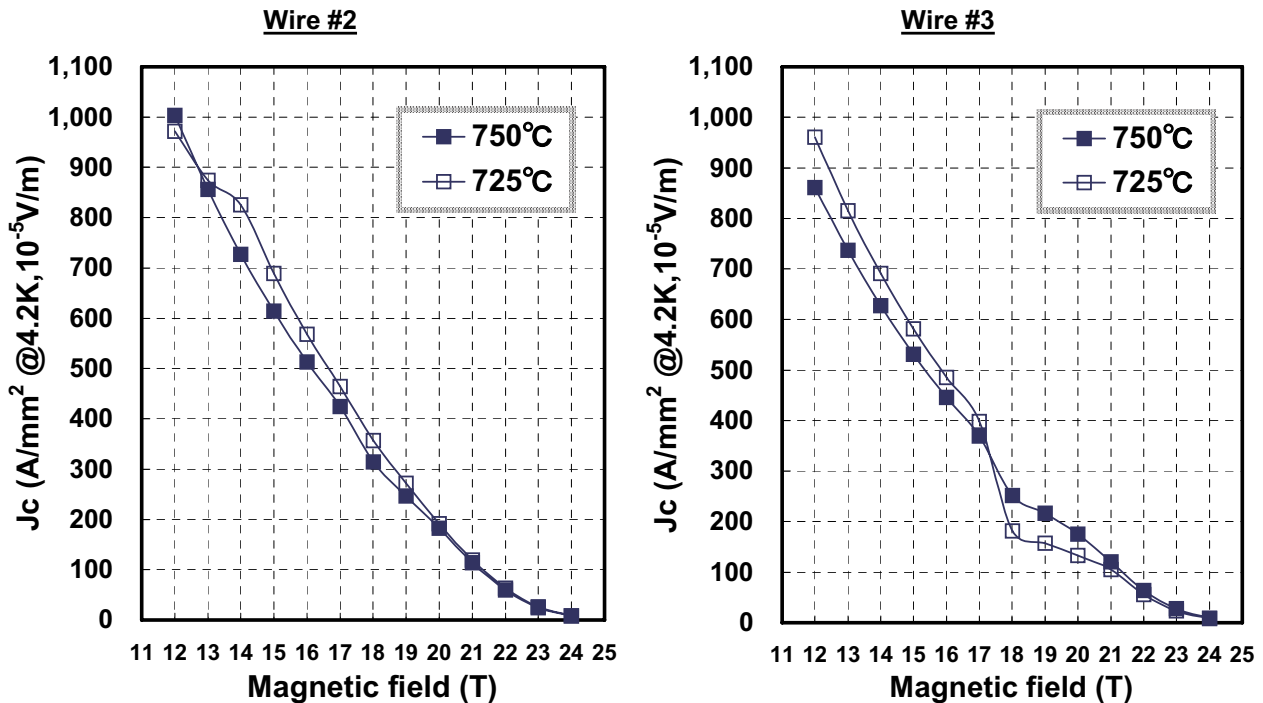


Fig.3 Jc-B characteristics under high magnetic fields

4. まとめ

Sn-Ta 系合金シートを用い JR 法により単芯の 50m 長銅安定化 Nb₃Sn 超電導線を製作し、その高磁界臨界電流特性を評価した。その結果 Sn-Ta 母相に Cu, Ti を添加することで Jc 向上が図られ、今回の試作範囲内においては 3/1(Sn/Ta 原子比)-2.5Cu-4Ti が最も良好な Jc 特性が得られた。また反応熱処理条件については組成によっても最適条件は異なるが、3/1-2.5Cu-4Ti の場合には 725°C が適正であることがわかった。今後実用化に向けては、バリア材等の組成の最適化や多芯化、製作性に富んだプロセスの開発などに取り組んでいく必要がある。

参考文献

- 1) K. Tachikawa, Y. Koyata, T. Nakaze, Y. Ikeda and T. Takeuchi, "Structure and High-Field Performance of (Nb,Ta)₃Sn Wires Prepared from Sn-Ta Sheet with Ti Addition", Adv. Cryogenic Engineering, (Materials), Vol.52 (2006) pp481-488

ジェリーロール法 Nb₃Sn 線材の開発

Development of Jelly-Roll processed Nb₃Sn wires.

日立電線 (株) 大圃一実、木村守男、清藤雅宏、中川和彦
K. Ohata, M. Kimura, M. Seido, K. Nakagawa ; Hitachi Cable, Ltd.

(株) 日立 鈴木隆之、高橋雅也
T. Suzuki, M. Takahashi ; Hitachi, Ltd.

東海大・工 太刀川恭治
K. Tachikawa ; Faculty of Engineering ; Tokai University
物質・材料研究機構 竹内孝夫

T. Takeuchi ; National Institute for Materials Science

Abstract:

Jelly-Roll processed Nb₃Sn wires having the thick Nb/Sn Jelly-Roll layers have been developed. Cross-sectional observation revealed that layered structures of Nb₃Sn were generated along with the thick Nb/Sn layers after heat treatment. The non-Cu Jc of the wire was increased up to 270 A/mm² at 20T, which is 40% larger than that of conventional Jelly-Roll wires, and is almost twice as that of bronze route Nb₃Sn wires.

Keywords: Nb₃Sn, Jelly-Roll wire, Jc

E-mail: ohata.katsumi@hitachi-cable.co.jp

1. はじめに

ジェリーロール法 Nb₃Sn 線材は、高磁界中で高い臨界電流特性を示すことから、高磁界マグネット用材料として期待されている[1]。この線材の特徴のひとつは、Figure 1 に示すようにジェリーロール (JR) 層の内周側の Nb コアあるいは外周側の Nb バリア層との界面部に厚い Nb₃Sn 層が生成することであり、これにより高 Jc がもたらされると考えられている。その一方で、JR 層の部分は作製時の層状構造が崩れ、分散した Nb₃Sn が異相と混在した状態になる傾向が見られる。本研究では、加工後も JR 層の層状構造を維持することで、さらに Jc 向上を図るために、JR 層を厚肉化した構造の線材の作製と評価を行った。

2. 実験方法

Table 1 に作製した線材の仕様を示す。通常構造の JR 線材として、Nb 製コアの周りに厚さ 0.1mm の Nb 合金シート 1 枚と厚さ 0.09mm の Sn 合金シート 1 枚を 18 層重ね巻きした。また JR シートを厚くした構造として、厚さ 0.6mm の Nb 合金層 (0.1mm×6 枚) と厚さ 0.27mm の Sn 合金層 (0.09mm×3 枚) を合計 4 層重ね巻きして、JR 層を形成した。いずれも、JR 層の周りに拡散バリアとして Nb 合金シートを巻きつけ、Cu パイプに入れて複合材を作製した。線材(b)と(c)の JR シートは Nb₃Sn が生成するような組成、すなわち Nb : Sn 体積比がおよそ 2 : 1 となる厚みとした。また、試料(b)では Sn の構成比率が少ない (19%) のので、試料(c)ではコア材に Sn 合金を用いて従来材(a)と同じ 25% の比率とした。

作製したビレットを、φ8mm に押出し、φ1mm に伸線した後、700℃×150hr で熱処理を行い、断面観察、および 4.2K、18~25T の磁場中で Jc 測定を行い、線材特性の評価を行った。

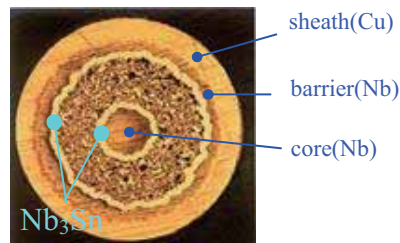


Figure 1 Cross-sectional view of conventional Jelly-Roll Nb₃Sn wire.

Table 1 Specifications of the Jelly-Roll wires.

Items \ Sample	(a)	(b)	(c)	
Core(φ3mm)	Nb	Nb	Sn-2%Ti	
Jelly-Roll layer	Material	Sn-2%Ti-5%Cu/Nb-1%Ta		
	Thickness(Sn)	0.09mm	0.27mm(0.09mm×3)	
	Thickness(Nb)	0.1mm	0.6mm(0.1mm×6)	
	No. of layer	18	4	
Barrier	Nb-5%Ta (0.1mm×7)			
Sheath	OFC (φ12.7/φ11.5mm)			
Volume fraction	Sn	0.25	0.19	0.25
	Nb	0.58	0.63	0.57
	Cu	0.17	0.18	0.18

3. 実験結果と考察

(1) 線材断面

初期ビレットを線径φ8 に押出した時点での線材断面形状は、通常材(a)、厚肉構造線材(b)、(c)とも JR 部は層状構造を維持していたが、線径φ1mm まで伸線すると、Fig.2 に示すように線材(a)の JR 部は層状構造が崩れたのに対し、線材(b)と(c)では層状構造が保たれていた。

同様に Fig.3 の熱処理後の断面においても、試料(a)では従来と同様に、バリア部およびコア部との界面に厚い Nb₃Sn 層が生成し、JR 層の部分には不連続的に分散した Nb₃Sn が生成している。一方、線材(b)と(c)では層状の構造が保持され、これに沿って Nb₃Sn が連続的に生成して、分散した Nb₃Sn は見られなかった。

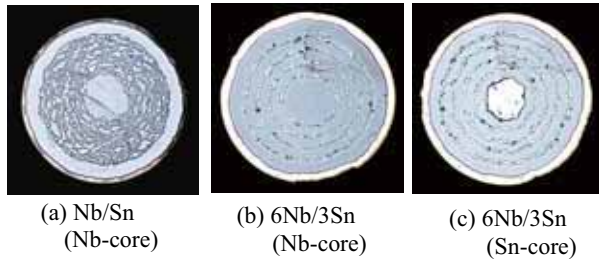


Fig. 2 Cross-sectional views of the JR Nb₃Sn wires after drawing (φ1mm).

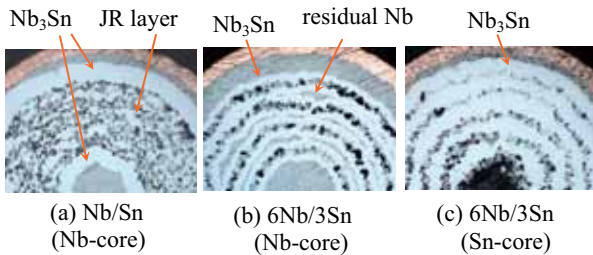


Fig. 3 Cross-sectional views of the wires after heat-treatment (φ1mm, 700°Cx150hrs).

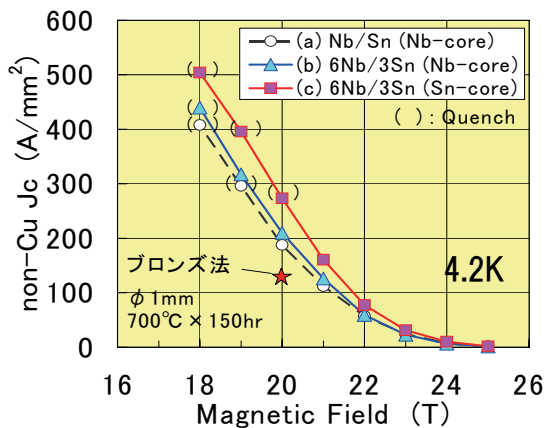


Fig. 4 Jc-B characteristics of the JR wires.

これは、線材(a)では JR 層の厚みが薄いために線材の加工時に層状構造が崩れやすいのに対し、JR 層が厚い線材(b)と(c)では加工後も層状構造が保たれたためと考えられる。

断面写真から見積もった Nb₃Sn 断面積比率は、試料(a)では約 50%であり、このうち界面部が 24%、JR 部が 26%で、層状に生成している部分は約半分程度であった。これに対し、線材(b)、(c)では層状の Nb₃Sn 層がそれぞれ 36%、51%に向上していた。

(2) Jc-B 特性

Fig. 4 に non-Cu Jc の磁場依存性を示す。磁場 20T における non-Cu Jc は、線材(a)で 190A/mm²、厚肉構造 JR 線材(b)では 210 A/mm²、同じく(c)では 270 A/mm²であった。線材(b)は Nb₃Sn の生成量は(a)より少ないが層状の Nb₃Sn 領域の拡大により (a)と同等以上の特性が得られたと考えられる。線材(c)では Sn の組込み時の体積分率に応じてさらに層状の Nb₃Sn 領域が拡大したこ

とで、従来 JR 線材(a)に対し約 40%、一般的なブロンズ法線材に対しては約 2 倍の特性向上が得られたと考えられる。以上のように、JR シートの厚肉化により、層状の Nb₃Sn 層の生成が促進され、Jc 向上に効果的であることが確認できた。

(3) 多芯化

上記で検討した(b)および(c)の線材を用いて、Table 2 に示す仕様の 19 芯線材を作製した。線径 φ2 に伸線した後も、Fig.5 のように JR 層は層状の構造を保っていた。

多芯線材についても、単芯線材と同様に Jc 測定を行った結果、20T 中の non-Cu Jc は、線材(b)は従来(a)と同じく 150 A/mm²、線材(c)で約 170 A/mm²であった。単芯線に比較して Jc が低い原因は、多芯加工時に素線の Nb バリアの一部が破れて、素線内の Sn と Cu シースの相互拡散が起こったためと考えられ、多芯線材の構成および加工条件の最適化が必要と考えられる。

Table 2 Specifications of the multi-filamentary JR wires.

sample	(b)	(c)
Number of filaments	19	
wire diameter	2mm	
filament diameter	330 μm	
JR layer thickness (Nb/Sn)	17/8 μm	
Cu ratio	0.73	

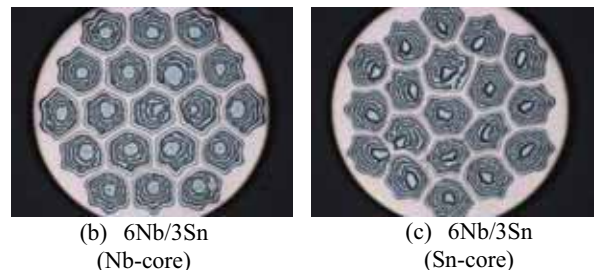


Fig. 5 Cross-sectional views of multi-filamentary JR wires (φ 2mm).

4. まとめ

ジェリーロールシートを厚肉化することより、伸線時にジェリーロール層の層状構造が崩れることなく、熱処理後も層状の Nb₃Sn が生成することを確認した。

これにより non-Cu Jc は 20T の磁場中で 270A/mm² が得られ、従来構造のジェリーロール線材に対し約 40%、ブロンズ法線材に対し約 2 倍の特性向上が可能となった。

参考文献

[1] K.Tachikawa, et al., IEEE Trans. Appl. Supercond., 15 (2005) 3486.

Nb と Ag-Sn 合金の拡散により生成した Nb₃Sn 線材への Mg 添加効果

Effects of Mg Addition on Nb₃Sn Wire Fabricated through Diffusion Reaction between Nb and Ag-Sn Alloys

徳島大学 井上 廉、岩谷雅義、俊田一哉、安徳祐二

:K. Inoue, M. Iwatani, K. Toshida, and Y. Antoku

the University of Tokushima

物質・材料研究機構 竹内孝夫、菊池章弘、木吉 司

T. Takeuchi, A. Kikuchi, and T. Kiyoshi

National Institute for Material Science

Abstract:

The Mg addition was found to improve the superconducting properties of Nb₃Sn formed through the diffusion reaction between Nb and Ag-Sn alloys. With the increase of Mg addition from 2 at% to 6 at% in the Ag-Sn alloy, T_c, B_{c2}, and I_c of the formed Nb₃Sn were improved. The Nb₃Sn fabrication temperatures are also apparently reduced with the Mg addition. The improvement mechanism due to Mg addition is not clear. On the other hand, with and without Mg addition, we could scarcely observe the Nb₃Sn layers between Nb and Ag-Sn alloys by using OM, SEM and EDAX observations, because the thickness of Nb₃Sn are very thin, typically less than 0.1 μm. The Nb/Ag-Sn-Mg multifilamentary wire showed a similar high non-Cu overall J_c to that of the bronze-processed Nb₃Sn multifilamentary wire without Ta or Ti additions. Very large J_c in the Nb₃Sn layer could be expected. Optimization of the wire configuration of the Nb/Ag-Sn-Mg should be interesting, because very high non-Cu overall J_c may be obtained.

Keywords: Nb₃Sn formation through diffusion reaction between Nb and Ag-Sn, additional effects of Mg to Ag-Sn alloy, multifilamentary Nb₃Sn wire

E-mail: inouek@ee.tokushima-u.ac.jp

1. はじめに

Nb₃Sn 線材の製法として、Cu-Sn 合金と Nb の複合加工とその拡散反応を利用したブロンズ法が最もよく使用されており、Cu-Sn 合金中の Sn 濃度を高くするほど生成した Nb₃Sn の超伝導特性が向上することが知られている。Cu-Sn 合金では、Sn 濃度が 9.1 at% を超すと、複合加工が難しくなる。Ag-Sn 合金は、Sn 濃度が 11 at% を越えても複合加工性があることが知られており、我々は Ag-Sn 合金と Nb を使ってブロンズ法類似の製法を検討してきた。この Nb と Ag-Sn 合金の拡散反応において、Ag は Cu のように Nb₃Sn の拡散生成を促進する効果は無いが、特性的にブロンズ法に劣らない Nb₃Sn が生成できる事を明らかにしてきた。今回は、Ag-Sn 合金に Mg 添加をした場合 Nb₃Sn 生成や超伝導特性にどのような効果を及ぼすかを検討した。

2. 実験方法

Ag-9at%Sn、Ag-9at%Sn-2at%Mg、Ag-9at%Sn-4at%Mg、及び Ag-9at%Sn-6at%Mg 合金を Ar 雰囲気下でタンマン溶解炉を使って溶かし、長さ 77mm、直径 13mm の円柱状試料に加工した。この Ag-Sn-Mg 合金棒を、外径 20mm、内径 14mm の Nb パイプにそれぞれ挿入し、溝ロールとカセットローラーダイスを使って直径 0.88mm の単芯線材を作成した。また、作成した Ag-9at%Sn-2at%Mg、Ag-9at%Sn-4at%Mg 及び Ag-9at%Sn-6at%Mg の単芯線材の一部を短尺に切り、180 本束ねて、外径 20 mm、内径 14 mm の Nb パイプ

中に詰込んだ。その複合線を、外径が 0.82 mmΦ になるまで伸線加工した。この 180 芯線材をさらに短尺に切り、83-84 本束ねて、外径 17.5 mm、内径 12 mm の Nb パイプに詰め込み、伸線加工で直径 0.88 mmΦ の 15000 芯線材を作製した。これらの加工途中で、加工率が 15% に達するごとに 450°C×1h の中間焼鈍を行った。

全ての単芯、180 芯及び 15000 芯線材は真空中で 600°C～800°C の温度で熱処理をして Nb₃Sn を拡散生成させた。熱処理後、試料は Cu メッキした後、電圧リードと電流リードを半田付けし、I_c と T_c を測定した。

3. 結果と考察

Mg 添加を行うことで Fig. 1 に示すように Nb₃Sn 拡散生成温度が明瞭に低下している傾向が見られる。例えば、Mg を添加していない試料では 600°C の熱処理をした場合 Nb₃Sn の T_c を示さないのに対し、Mg を添加した試料では 150 hr の熱処理で Nb₃Sn の T_c を示した。また、600°C～650°C での拡散熱処理では、Fig. 2 に示すように Mg 濃度が高いほど I_c は向上した。一方、750°C 以上の温度での熱処理の場合、Mg 添加が T_c に与える影響は不明瞭になり、場合によっては Mg 添加量が多いほど T_c が低下するなどの逆傾向が見られた。I_c 向上に対する Mg 添加効果の影響はより明瞭である。Fig. 2 に示したように、Mg 添加量を 2 から 6 at% へ増加させると、600°C で熱処理した場合でも、650°C で熱処理した場合でも I_c は単調に増加し、B_{c2} も単調に増加

している。さらに Fig. 3 に示したように、700°Cでの熱処理でも単調に増加する傾向が見られた。図中の 9 at%Sn を含む合金を使った 15000 芯線材は Ti 添加や Ta 添加をしていないブロンズ法によって作製された Nb₃Sn 線材に見劣りしないかなり高い non-Cu overall J_c を示すことも明らかにした。Ag-Sn 中の Sn 濃度が高くなるにつれて超伝導特性がよくなる傾向がある事も分かってきた。現在、より Sn 濃度を増加させた Ag-11at%Sn-2at%Mg、Ag-11at%Sn-4at%Mg 及び Ag-11at%Sn-6at%Mg を芯材に用いた線材を作成中である。

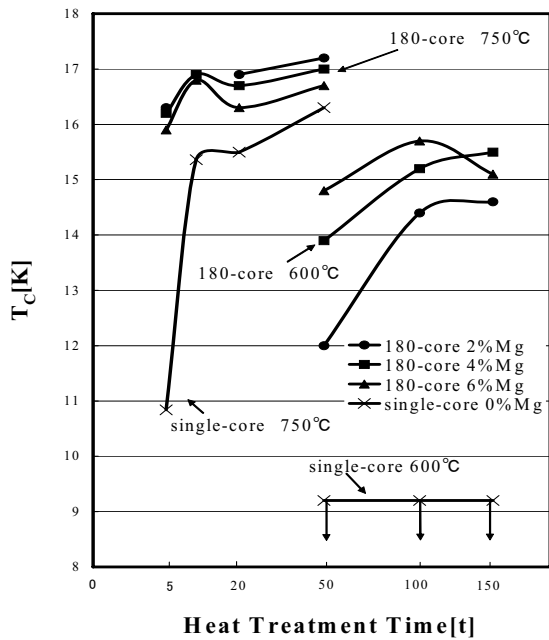


Fig. 1. T_c vs. heat treatment time curves for Ag-9at%Sn-2at%Mg/Nb, Ag-9at%Sn-4at%Mg/Nb, and Ag-9at%Sn-6at%Mg/Nb wires with single-core and 180-core, respectively. These wires were heat treated at 600°C and 750°C

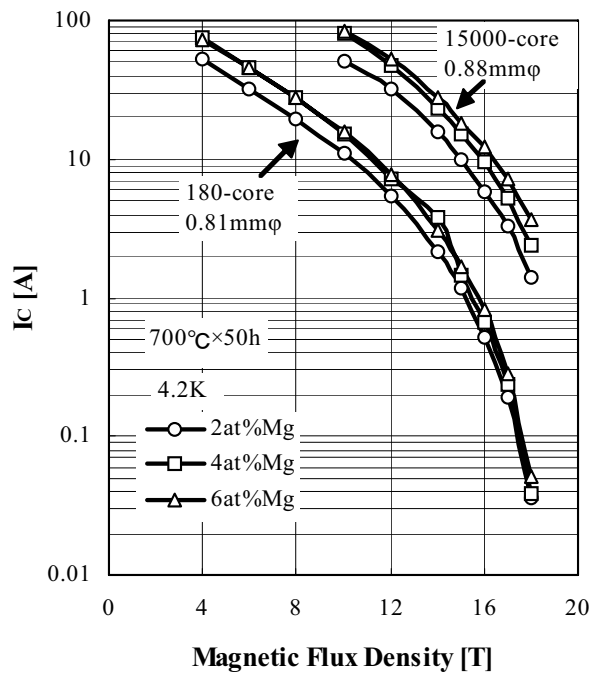


Fig. 2. I_c (4.2K) vs. magnetic flux density curves for Ag-9at%Sn-2at%Mg/Nb, Ag-9at%Sn-4at%Mg/Nb, and Ag-9at%Sn-6at%Mg/Nb wires with 180-core and 15000-core, respectively. These wires were heat treated at 700°C for 40 hr.

MgB₂ 薄膜の高磁界特性

High field properties of MgB₂ thin film

物質・材料研究機構 松本明善、熊倉浩明、北口 仁
A. Matsumoto, H. Kitaguchi, H. Kumakura
National Institute for Materials Science

Abstract:

The critical current densities (J_c) of MgB₂ thin films deposited on α -Al₂O₃ fabricated by a precursor and post-annealing process have been investigated in high magnetic fields of up to 30 T. J_c values of 2.8×10^5 , 3.0×10^4 , and 3.7×10^3 A/cm² were obtained at 4.2 K in external magnetic fields of 10, 20, and 26 T respectively, applied parallel to the film surface. These values were comparable to those seen for Nb₃Sn in fields up to 18 T, and surpassed them in fields over 18 T. The $H_{c2}(0)$ estimated from the resistivity measurements was 45 T. Transmission Electron Microscope (TEM) observations of the microstructures suggested that grains 10-20 nm in size exist that show no epitaxial growth relationship to the sapphire substrate. J_c enhancements in fields up to ~26 T are due to the strong grain boundary pinning associated with the small grains and the small size of MgO precipitates.

Keywords: MgB₂, thin film, J_c , connectivity, H_{c2}
E-mail: MATSUMOTO.Akiyoshi@nims.go.jp

1. はじめに

MgB₂ 超伝導体は 2001 年に日本で発見されて以来、基礎的な研究とともに、応用を目指した研究が盛んに行われている。特に上部臨界磁界では、Nb₃Sn 超伝導体に匹敵する値が報告されている。我々はこれまでに未反応の混合粉末を金属管に詰め込み、熱処理によって MgB₂ を生成させる in-situ パウダー・イン・チューブ(PIT)法においてナノ SiC 粉末を添加することによって高磁界下で高い臨界電流密度 (J_c) 特性を示す線材作製に成功している[1]。一方、薄膜 MgB₂ においてはさらに高い J_c 特性を有している可能性がある。本研究では MgB₂ 薄膜を作製し、高磁界での J_c 測定および電気抵抗測定を行い、線材および他の実用金属線材との比較を行った。

2. 実験方法

薄膜作製はパルス・レーザー蒸着法 (PLD) によって作製したプレカーサー膜を後アニールによって MgB₂ を生成させる 2 ステップ法を用いた。Mg リッチの組成で成形したターゲットに対して KrF エキシマレーザーをパルス状に照射し、対向する位置に設置したサファイア基板にアモルファス状の Mg や B を堆積させた。このプレカーサー膜をアルゴンガス雰囲気中で熱処理を行った。作製された薄膜について磁化率測定、電気抵抗測定を行い、さらに種々の高磁界下における J_c -B 測定を行った。

3. 実験結果と考察

Fig.1 は磁化率測定によって得られた薄膜の温度—磁化率依存性の結果である。磁化率の落ち始めを遷移

温度(T_c^{onset})とすると、28.2K であることがわかった。

多くの報告であるように基板の上にエピタキシャル成長した薄膜は 40K を超える値が報告されている[2]。また、他の PLD によって作製した薄膜においても 30K を超える値が報告されている[3]。本研究で作製した薄膜の遷移温度の低さの要因は、基板の上にエピタキシャル成長していないこと、熱処理温度が低いこと、PLD による成膜中に多量の酸素が混入しているためと考えられる。

さらに同じ膜において電気抵抗の磁場依存性を測定し、常伝導抵抗率の 10, 90%の抵抗率を H_{10} , H_{90} とそれぞれ定義し、それらの温度依存性を Fig.2 に示す。この測定は 7T までの磁場中で行った。その結果より外挿した H_{c2} の 0K での値は 45T 近傍であることがわかった。これは従来の薄膜とほぼ同様であり、SiC 添加した線材とも同じ程度であることがわかった。

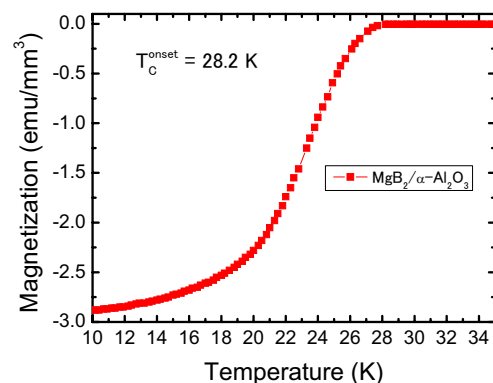


Fig.1 T_c transition curve from magnetization measurements. T_c^{onset} is 28.2 K.

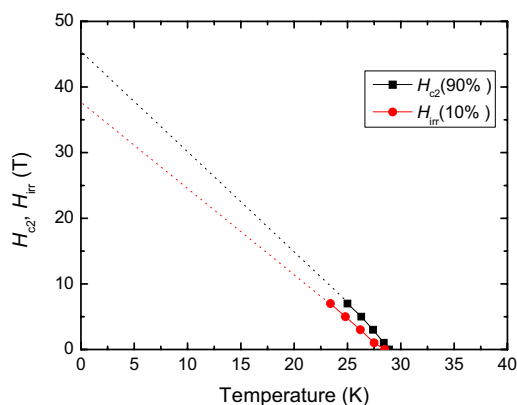


Fig.2 Plot of H_{c2} and irreversibility fields values H_{irr} as a function of temperature evaluated on the basis of a criterion of 90 and 10 % of the normal state resistance in various magnetic fields and temperatures.

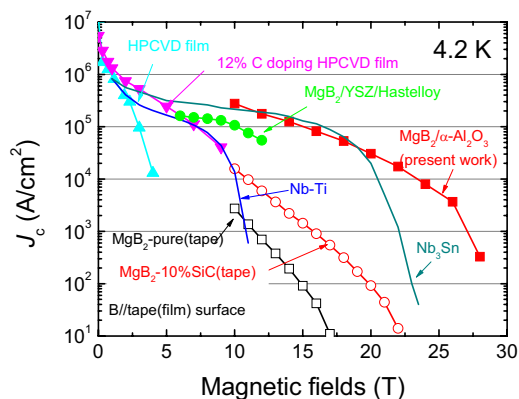


Fig.3 J_c - B curve of MgB_2 film in high magnetic fields.

J_c 測定は強磁場施設のハイブリッドマグネットを使用して行った。比較のために実用金属線材の Nb-Ti や Nb_3Sn 、さらには他の MgB_2 線材や薄膜の結果も図中に示した。 MgB_2 線材は Nb-Ti に低磁場領域では及ばないものの、9T 以上の Nb-Ti では不可能な高磁場領域まで J_c が得られることがわかっている。一方、他の薄膜の結果はそのほとんどが低磁界で急激に減少してしまう。これらに対して、今回作製した薄膜はいずれの MgB_2 超伝導体のものよりも高い J_c が高磁界で得られていることがわかる。その値は Nb_3Sn 実用線材に匹敵し、さらに 26T まで J_c 特性が得られた。この高 J_c 特性は MgB_2 結晶粒間の電気的結合度が高いこと、 MgB_2 結晶粒子が均一で微細なため、結晶粒界がピン止め点として有効に働いていること、さらには MgO などナノ粒子がピン止め点として有効であることが TEM 観察等によって明らかとなった[4]。

4. まとめ

MgB_2 超伝導薄膜をパルス・レーザーによる蒸着および後アニールによる 2 ステップ法によって作製した。得られた薄膜について高磁界下における超伝導特性の評価を行った。高磁界下における J_c 特性の結果、作製された MgB_2 薄膜はこれまでの線材、バルクを含めた MgB_2 超伝導体において最も高い値を示した。また、この値は実用 Nb_3Sn 線材に匹敵し、 MgB_2 の高いポテンシャルを示すことが出来た。

参考文献

- [1] A. Matsumoto, H. Kumakura, H. Kitaguchi, B. J. Senkowicz, M. C. Jewell, E. E. Hellstrom, Y. Zhu, P. M. Voyles, and D. C. Larbalestier: *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 132508.
- [2] X. Zeng, A. V. Pogrenyakov, A. Kotcharov, J. E. Jones, X. X. Xi, E. M. Lyszczek, J. M. Redwing, S. Xu, Qi Li, J. Letteieri, D. G. Schlom, W. Tian, X. Pan, and Z. -K. Liu: *Nature M* **1** (2002) 1
- [3] C. B. Eom, M. K. Lee, J. H. Choi, L. J. Belenky, X. Song, L. D. Cooley, M. T. Naus, S. Patnaik, J. Jiang, M. Rikel, A. Polyanski, A. Gurevich, X. Y. Cai, S. D. Bu, S. E. Babcock, E. E. Hellstrom, D. C. Larbalestier, N. Rogado, K. A. Regan, M. A. Hayward, T. He, J. S. Slusky, K. Inumaru, M. K. Haas, and R. J. Cava: *Nature* **411** (2001) 558.
- [4] A. Matsumoto, Y. Kobayashi, K. Takahashi, H. Kumakura, H. Kitaguchi, *APPLIED PHYSICS EXPRESS* **1** (2008) 021702

Bi-2212 線材臨界電流の強磁場中温度依存性

Critical Current density of Bi-2212 wires at various temperatures and high magnetic fields

日本原子力研究機構 磯野高明、奥野清
Takaaki Isono, Kiyoshi Okuno
Japan Atomic Energy Agency
物質・材料研究機構 伊藤喜久男
Kikuo Itoh
National Institute for Materials Science

Abstract:

Measurement of critical current density (J_c) of a silver sheathed Bi-2212 round wire with Ag/Sc=1.3 is in progress to establish data base of the wire for application to Toroidal Field coils of a fusion power generation system. Degraded J_c of C shape sample was measured in last year, but new sample shows double value of J_c compared with the value of last years sample. So we guess that the sample measured last year had abnormality.

Keywords: Bi-2212, critical current, high magnetic field

E-mail: Isono.takaaki@jaea.go.jp

1. はじめに

核融合発電システムでは、発電における経済性を向上させるため、TF コイルは 16~20T の磁場を発生することが望まれており、これを実現できる超伝導材料のひとつとして、銀シース型 Bi-2212 線材が有望と考えている。核融合発電システムに応用するには、炉の解体時の放射廃棄物の量の削減や製造コスト低減のため、この製法に不可欠な銀の量を減らすことが重要である。そこで一般的には 2.8 ある銀比を 1.3 まで減らした素線を試作し、その特性を測定している。昨年度は、測定精度の向上を目指して製作した円弧状のサンプルで予想より低い臨界電流値が測定された。このため、今年度は同じ素線で直状と円弧状のサンプルを再度製作して熱処理し、臨界電流を測定した。

2. 実験方法

18T 汎用マグネットに温度可変用インサートを挿入して測定を行った。試料は、銀合金シース型 Bi-2212 丸線で、外径 0.81mm、銀比 1.3 である(Fig. 1)。試料形状は、直状と半径 40mm の円弧状(C 字型)で、目的の形状にした後に熱処理を行った。円弧状サンプルの曲げ歪みは約 1%となる。両サンプルとも同じホルダー(平面状)を用いて測定し、ターミナル間距離は約 16mm、電圧タップ間距離は約 8mm、素線サンプルをターミナルにハンダ付けした部分の長さは約 8mm である。サンプルの温度を均一にするため、サンプル周囲に流すヘリウムガスの温度だけではなく両端子部の温度も制御している。この 3 カ所の温度を Cernox で測定し、同じ場所にある抵抗ヒータの発熱を制御することで目的の温度にしている。



Outer diameter	0.81mm
Ag/SC	1.3
J_c at 4.2K, self field	3,000 A/mm ²

Fig.1. Cross sectional view of the Bi-2212 wire having low silver ratio.

3. 実験結果と考察

Fig. 2 に、今年度測定した直状(●)及び半径 40mm の円弧状サンプル(▲)の 12T での臨界電流密度(Jc)を示す。Jc は $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ の電界、超伝導体の断面積当たりで示している。今年度測定した円弧状サンプルの測定結果は、昨年度の円弧状サンプルの測定結果(\triangle)の約倍の値となっており、やはり昨年度のサンプルには何らかの原因により異常があったと考えられる。一方、今年度測定した直状と円弧状サンプルの Jc を比較すると、約 30%の差があったが、まだ測定数が少なく、測定数を増やして測定精度を確認する必要があると考える。

4. まとめ

昨年度、円弧状サンプルで Jc が予想より低下していたことから、再度サンプルを製作して測定した。今年度の測定結果は昨年度の倍となったことから、昨年度のサンプルには何らかの異常があったと考えられる。今回の測定では、直状と円弧状のサンプルで Jc の差が見られたが、測定数を増やして精度の確認が必要と考える。

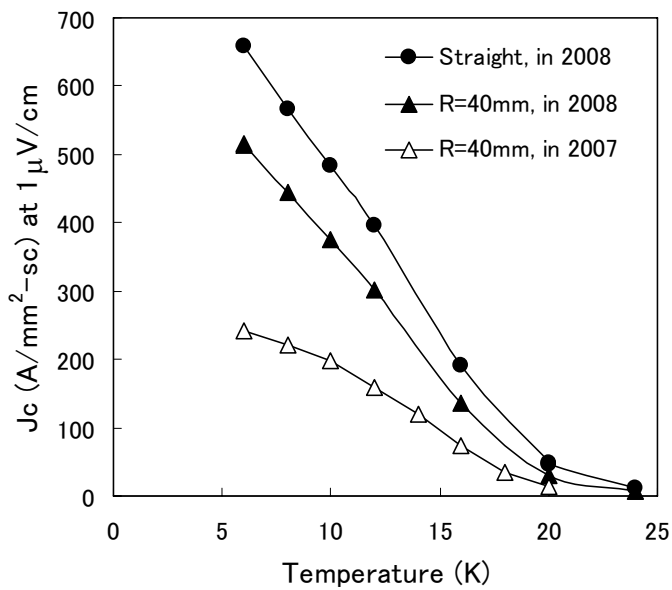


Fig. 2 Test results at 12T

Bi-2223 ダブルパンケーキコイルのフープストレス試験

Hoop Stress Tests of Bi-2223 Double Pancake Coils

物質・材料研究機構 松本真治, 崔 世鎔, 木吉 司, 伊藤喜久男, 浅野稔久
MATSUMOTO Shinji, CHOI Seyong, KIYOSHI Tsukasa, ITOH Kikuo, ASANO Toshihisa
National Institute for Materials Science
ジャパンスーパーコンダクタテクノロジー株式会社 大塚昭弘
OTSUKA Akihiro
JAPAN SUPERCONDUCTOR TECHNOLOGY, INC.

Abstract:

High-temperature superconductors (HTS) are considered to be indispensable to realize NMR magnets that exceed 1 GHz. HTS are brittle, and it is not easy to apply to superconducting coils such as the inner coils of the >1-GHz NMR magnet. Bi-2223 conductors are most promising because they are commercially available and can be obtained with lengths of more than 1,000 m. Double pancake coils with an inner diameter of 260 mm wound from Bi-2223/Ag conductors of the Sumitomo DI-BSCCO (high- I_c type and high-strength type) were fabricated to evaluate the hoop stress dependence of the critical current of the coil. The double pancake coils were tested using the 14-T superconducting magnet with a room temperature bore of 400 mm in diameter at the Tsukuba Magnet Laboratory (TML). The critical current of the high- I_c test coil was 164 A, where the hoop stress was estimated at 323 MPa. The critical current decreased to 140 A after energizing the coil above a hoop stress of 300 MPa. The high-strength test coil burst at a hoop stress of approximately 200 MPa.

Keywords: Bi-2223/Ag double pancake coil, hoop stress

E-mail: matsumoto.shinji@nims.go.jp

1. はじめに

1GHz を超える高磁場 NMR マグネットの開発の可能性について検討が行なわれており、酸化物高温超伝導線材 (HTS) の内層コイルへの応用が期待されている[1],[2]。外径が約 400 mm の HTS 内層コイルを有する 1.3-GHz (30.5-T) NMR マグネットの場合、HTS に生ずるフープストレスは、200 MPa に達することが予想されている[2]。

本研究は、HTS コイルに 200 MPa を超えるフープストレスを加え、その特性を調べることが目的である。Bi-2223 線材で試験用ダブルパンケーキコイルを製作し、磁場中において通電することによりフープストレスを加え、液体ヘリウム温度 (4.2 K) で臨界電流測定を行なった。コイル試験は、物質・材料研究機構強磁場共用ステーションにおいて、直径 400 mm の室温空間を持つ 14-T 超伝導マグネットを使用して行なった。

2. 実験方法

2 種類の住友電気工業株式会社製 Bi-2223 線材 (DI-BSCCO 高臨界電流タイプおよび高強度タイプ) を使用し、試験用ダブルパンケーキコイルを製作した。コイル諸元を Table I に示す。各線材を、FRP (G10) 製のボビンに巻線し、試験用コイルを製作した (Fig.1)。各ダブルパンケーキコイルは、歪みゲージを取付けるための場所を残して、エポキシ樹脂で含浸補強を行なった。エポキシパテで壁を設け、エポキシ樹脂が歪みゲージを取付ける部分に流れ込むことを防いだ。よって、エポキシ樹脂含は一様ではなく、歪みゲージ近傍にはエポキシ樹脂による補強がない構造となっている。

TABLE I PARAMETERS OF THE TEST COILS

Parameters		
conductor	Bi-2223/Ag (DI-BSCCO)	
width of insulated conductor	4.3	mm
(width of bare conductor	4.2	mm)
thickness of insulated conductor	0.28	mm
(thickness of bare conductor	0.22	mm)
inner diameter of winding	260	mm
outer diameter of winding	265.6	mm
height of winding	10	mm
number of layers	10	
number of pancakes	2	
total turns	20	
length of conductor	16.5	m



Fig.1 Bi-2223 double pancake test coil.

3. 実験結果と考察

各試験コイルの臨界電流は、 $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ の線材の単位長さあたりの電圧が発生した時の電流値とした。フープストレス (rBJ) は、最内層 ($r=130 \text{ mm}$) の線材において計算した。印加磁場が 14 T 、線材の断面積は $4.2 \text{ mm} \times 0.22 \text{ mm}$ である。

高臨界電流タイプ線材で製作した試験用コイルの臨界電流測定結果は、一回目は 164 A であった。その後通電試験を繰り返した結果、徐々に臨界電流値が低下し、7回目の通電試験においては、 140 A であった。最初の通電試験において、 300 MPa を超えるフープストレスが線材に加わっていたため、臨界電流の低下は、大きなフープストレスによりコイルがダメージを受けたことが原因と考える。

高強度タイプ線材で製作した試験用コイルについても、同様に臨界電流測定を行なったが、 98 A まで通電したところで破断した。歪みゲージ取付けのため、エポキシ樹脂で含浸を行っていない部分で破断が生じた。破断した時のフープストレスは、 193 MPa と見積もられる。同様に製作した高臨界電流タイプ線材では、 300 MPa を超えるフープストレスが線材に加わっても破断しておらず、全く異なった結果が得られた。高強度タイプが破断した明確な原因は解明できていないが、

歪みゲージを取り付けた部分で破断していることから、取付け時にコイルにダメージを与えた可能性が考えられる。

4. まとめ

Bi-2223 線材を用いて試験コイルを製作し、フープストレスを加えて、コイルの特性を調べた。今回の測定では、2種類の線材で製作したコイルのみの結果であったので、今後、同様の試験を行ない、HTS の、高磁場 NMR マグネットへの応用の可能性について検討する必要がある。

本研究は、「高温超電導材料を利用した超高磁場 NMR の実用化可能性に関する調査」の一環として、株式会社テクノバを通じて、新エネルギー・産業技術総合開発機構からの委託により実施した。

参考文献

1. W.D. Markiewicz, et al.: IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol. 16 (2006) p.1523
2. A. Otsuka, et al.: TEION KOUGAKU, Vol. 42 (2006) p.196

ステンレス鋼で補強した Bi-2223 テープ導体の高磁場中臨界電流

Critical currents of Bi-2223 tape conductors reinforced by stainless steel in high magnetic fields

株式会社 神戸製鋼所 長谷 隆司、財津 享司、濱田 衛

Takashi Hase, Kyoji Zaitzu, Mamoru Hamada

Kobe Steel, Ltd.

物質・材料研究機構 崔 世鎔、木吉 司

Seyong Choi, Tsukasa Kiyoshi

National Institute for Materials Science

Abstract:

Bi-2223 superconducting tape is a candidate for conductors of the inner most coil of 1 GHz (23.5 T) or more class NMR magnet that is operated at 4.2 K. However, the mechanical properties of the Bi-2223 tape without additional reinforcement are not good enough to endure electromagnetic force during transporting a practical level of current in magnetic fields over 20 T. In this work, critical currents of the conductor reinforced by the stainless steel in magnetic fields up to 28 T have been evaluated at temperatures of 4.2 and 2.2 K. The resulting overall critical current density which is determined as critical current divided by total cross-sectional area of the tape has exceeded 200 A/mm² in 28 T in the case of applying field parallel to the conductor surface.

Keywords: Bi-2223, critical current density, magnetic field, NMR

E-mail: hase.takashi@kobelco.com

1. はじめに

Bi-2223 テープ線材を 4.2 K に冷却することにより、金属系超電導線材のみでは実現が困難と考えられる 1.05 GHz (24.7 T) の NMR マグネットなどへの応用が期待される。これまでに、温度 4.2 K において Bi-2223 テープ線材の臨界電流を 30 T までの外部磁場中で測定し、その高いポテンシャルを示すことができた¹⁾。しかし、この測定は、テープ線材にかかる電磁応力を緩和するために、Cu 板をテープ線材に沿わせて半田で一体化した状態で行われたため、実際のコイル中の線材の状態を模擬した評価ではなかった。そこで今回は、補強材としてステンレス鋼テープを Bi-2223 テープ線材と半田で一体化して成形した Bi-2223 導体を用意し、実際のコイル中の導体を模擬した状態で、28 T までの磁場中における臨界電流を測定した。その結果について報告する。

2. 実験方法

加圧焼成 (Controlled Over Pressure, CT-OP) 法によって製造された Bi-2223 テープ線材 1 枚を厚さ 20 μm の 2 枚のステンレス鋼製テープで挟んだ断面構造 (幅 4.43 mm × 厚さ 0.29 mm) の導体 A と、導体 A に用いた Bi-2223 テープ線材の幅を約半分にした Bi-2223 テープ線材 1 枚を厚さ 20 μm の 2 枚のステンレス鋼製テープで挟んだ断面構造 (幅 2.71 mm × 厚さ 0.24 mm) の導体 B を用意した。これらの導体から長さ 30 mm の各サンプルを切り出し、外部磁場を導体テープ面に平行に印加するサンプル (以下、B_{||} と表記) と、外部磁場を導体テープ面に垂直に印加するサンプル (以下、B_⊥ と表記) に分けて、温度 4.2 K における臨界電流の測定を行った。また、導体 A については、温度 2.2 K における臨界電流の測定も行った。全ての臨界電流測定は四端子法によって行い、電界基準には 100 μV/m を用いた。

3. 実験結果と考察

Fig. 1 に、温度 4.2 K で測定した導体 A の臨界電流の外部磁場依存性を示す。補強しない Bi-2223 テープ線材では、26 T 以上の高磁場領域で、減磁時の臨界電流が励磁時の臨界電流を下回るというヒステリシスが観測された¹⁾。これは、結晶粒界と粒内のピンニング力が異なるために現われる通常のヒステリシスとは逆の関係になっていた。しかし、Fig. 1 にはそのような異常なヒステリシスは見られない。外部磁場 28 T における臨界電流は、559 A (B_{||}) と 338 A (B_⊥) であり、これらを線材の全断面積で除したオーバーオール臨界電流密度として、436 A/mm² (B_{||})、264 A/mm² (B_⊥) の値が得られた。コイルに巻線する際の目標値である 200 A/mm² 以上がどちらのサンプルでも達成できていることが確認できた。

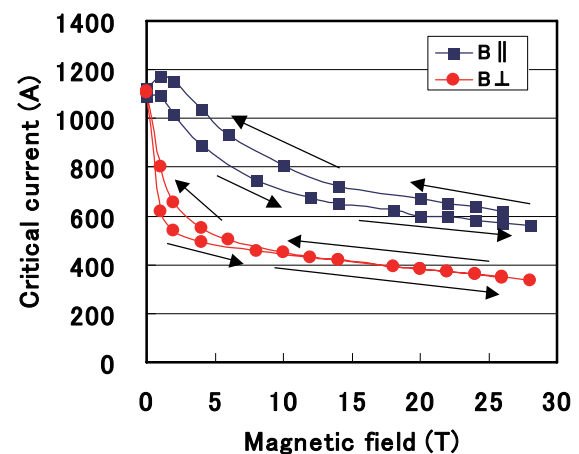


Fig. 1 Magnetic field dependence of critical currents for conductor A, which have been measured during increasing or decreasing field at 4.2 K.

Fig. 2 には、導体 A の 2.2 K における減磁時の臨界電流の外部磁場依存性を示す。比較のため、Fig. 1 の同一磁場での 4.2 K における減磁時の臨界電流もプロットした。温度を 4.2 K から 2.2 K に下げることにより、B \parallel のサンプルでは 2-4%、B \perp のサンプルでは 10-11% の臨界電流の向上が見られる。

導体 B の 4.2 K における臨界電流の外部磁場依存性を Fig. 3 に示す。Fig. 1 と同様に、Fig. 3 にも補強しない Bi-2223 テープ線材で観測された臨界電流の異常なヒステリシスは見られない。これらのことから、このヒステリシスは、導体の機械的強度に起因する可能性もあると考えられるが、詳細は不明である。外部磁場 28 T における臨界電流は、199 A (B \parallel) と 122 A (B \perp) であり、オーバーオール臨界電流密度として、307 A/mm 2 (B \parallel)、187 A/mm 2 (B \perp) の値が得られた。コイルに巻線する際の目標値である 200 A/mm 2 以上が B \parallel のサンプルで達成できていることが確認できた。インサートコイルでは、磁場は導体テープ面にほとんど平行と考えられるため、B \parallel のサンプルで目標を達成できたことは、全体の目標をほぼ達成したと言えることができる。

導体 B のオーバーオール臨界電流密度は、導体 A に比べて約 70% に低下している。これは、導体 B に使われている Bi-2223 テープ線材の断面のアスペクト比(13.5)が導体 A に用いられている Bi-2223 テープ線材のアスペクト比(17.6)に比べて小さくなっていること、また導体の断面に占める Bi-2223 テープ線材の面積比が導体 B では 83% で導体 A の 87% よりも低くなっていることと関係があると思われる。導体 B の断面のアスペクト比は 11.3 で、導体 A のアスペクト比の 15.3 よりも低くなっている。このように導体のアスペクト比を低減することにより、ダブルパンケーキコイルだけでなく、NMR マグネットにとって有利なソレノイドコイルの可能性も高くなると考えられる。

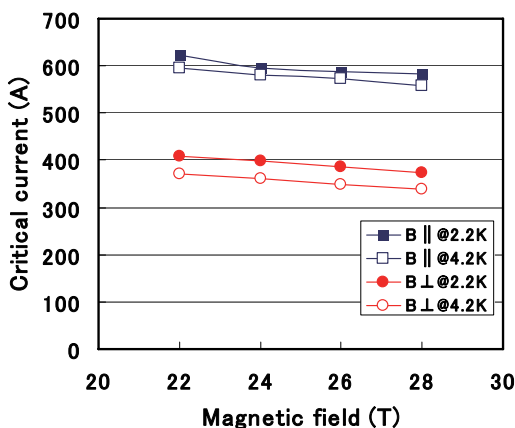


Fig. 2 Magnetic field dependence of critical currents for conductor A, which have been measured at temperatures of 2.2 and 4.2 K.

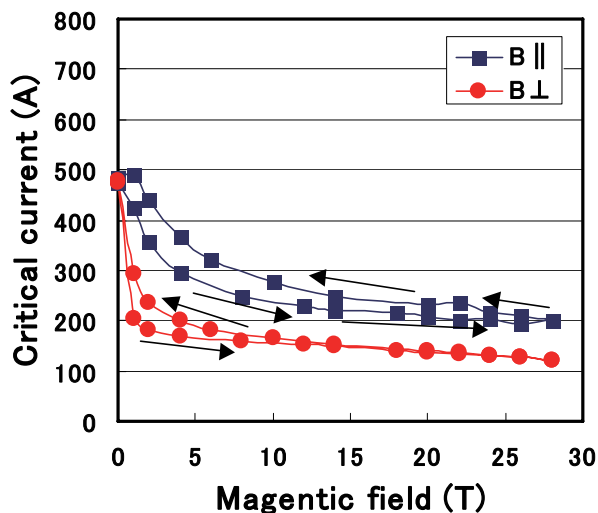


Fig. 3 Magnetic field dependence of critical currents for conductor B, which have been measured during increasing or decreasing field at 4.2 K.

4. まとめ

Bi-2223 テープ線材をステンレス鋼と半田で一体化して補強した 2 種類の導体の臨界電流を温度 4.2 K と 2.2 K において、28 T までの高磁場で測定した。その結果、磁場が導体テープ表面に平行な場合は、28 T のオーバーオール臨界電流密度として、どちらの導体においても目標である 200 A/mm 2 以上の値が得られた。補強しない Bi-2223 テープ線材では、減磁過程の臨界電流が励磁過程に比べて低下するというヒステリシスが観測されていたが、今回のステンレス鋼で補強した導体では観測されなかった。

謝辞

この開発は、独立行政法人科学技術振興機構の先端計測分析技術・機器開発事業による成果である。

参考文献

- 1) 長谷隆司, 財津享司, 濱田 衛, 崔 世鎔, 木吉 司, 独立行政法人 物質・材料研究機構 共用基礎部門 強磁場共用ステーション 2006 年度年次報告書, (2007) pp.75-76.

押し出しを利用した Cu 安定化 V-Ti 合金線材の試作

Trial manufacture of RHQT Nb₃Al cable-in-conduit conductor

物質・材料研究機構 竹内孝夫、瀧川博幸、伴野信哉

Takao Takeuchi, Hiroyuki Takigawa and Nobuya Banno

National Institute for Materials Science

徳島大学 中川正規、井上 廉

Masami Nakagawa and Kiyoshi Inoue

Tokushima University

Abstract:

We have succeeded in making a superconducting V-Ti alloy multifilament wire using the diffusion reaction between constituent pure-metal subelements, which can omit the melt-and-casting step and may reduce the fabrication cost. In order to obtain a uniform distribution of V and Ti and thereby improve the critical current density characteristics, an attempt has been made to utilize a V/Ti single-core composite as a starting material and hydrostatically extrude the resultant bundle consisting of 139 V/Ti hex encased in a Cu tube lined with V. Three kinds of heat treatment were investigated; (1) the alloying heat treatment (HT_{alloy}) which is carried out at the final size ('fs-HT_{alloy}'), (2) HT_{alloy} is followed by cold-working (W) down to the final size ('HT_{alloy}+W'), and (3) an intermediate precipitation heat treatment (HT_{prec}) is carried out during the W stage coming after the HT_{alloy} stage ('HT_{alloy}+W+HT_{prec}+W'). The 'HT_{alloy}+W+HT_{prec}+W' treatment was found to be most effective in enhancing the critical current densities.

Keywords: hydrostatic extrusion, Cu stabilizer, alloying heat treatment, precipitation, deformation

E-mail: TAKEUCHI.Takao@nims.go.jp

1. はじめに

将来の実用段階の核融合炉を考えると、Nb と比べて半減期が遙かに短い低放射化核種の V を構成元素とする V-Ti 合金は Nb-Ti 合金の代替合金材料となる可能性を有する。最近、溶解鑄造工程を省略して、V と Ti の複合多芯線から直接拡散反応により V-Ti 合金多芯線を製造する方法を提案したが、試作した V-Ti 合金多芯線を最終線径で合金化熱処理する限り、大きな輸送電流特性を得ることができなかった。また、従来、合金化のための拡散の熱処理後に加工と Ti の析出熱処理を行って輸送電流特性の改善を試みてきたが、必ずしも期待していた成果が十分に得られてこなかった。多元合金系への展開も含めて合金組成の自由度を確保するために純 V 線と純 Ti 線を混合させていたが、その際の配置の仕方がどうしても不均一 (Fig.1) になり、その結果、拡散反応によってできる V-Ti 合金の組成が不均質となったことがその一因であると考えられる。H19 年度は、Ti/V 単芯線を出発材料としてこれを多数本束ねて押し出し加工を実施することにより、Ti と V の配置の規則化を図った。また、Cu 管をシース材とすることにより Cu 安定化材の複合を検討した。さらに、V と Ti の合金化熱処理と析出熱処理の最適熱処理時間を導出し、超伝導特性の向上も図った。

2. 実験方法

15mm φ の Ti 棒に 10mm φ の穴をあけ 10mm φ の V 棒を挿入し、Ti のみが焼鈍される 600°C×1h の条件で硬さ調整・中間焼鈍を 50%RA ごとに加えながら、1.38mm φ まで伸線加工し、引き続き、カセットローラ

ーダイスで六角に成形した。次いで、この Ti/V 単芯線を 77mm ごとに切断し、139 本を Cu/V 管に詰めてシングルスタックビレットとした。これを温間押し出し加工で複合一体化させた後は、1.38mm φ まで、中間焼鈍なしで伸線加工できた。V と Ti の配置は従来 (Fig.1) と比べて格段に均一である (Fig.2(a))。現在、このシングルスタック六角線 121 本を再び束ねたマルチビレットを作製して押し出し加工を準備している。今回は、このシングルスタック丸線について合金化熱処理、Ti 析出のための熱処理を行い、それらの微視的組織、超伝導特性を評価する。合金化熱処理は 700°C×0.25h, 1h, 5h, 24h, 100h, 900°C×0.25h, 1h, 5h, 24h, 100h である。拡散反応組織は光学顕微鏡、SEM、EDX により調べた。

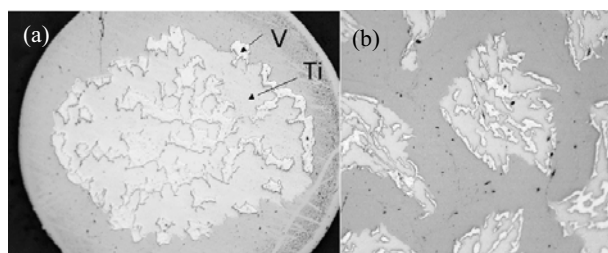


Fig.1 Ta/V-Ti composite: (a) single stuck, (b) multi stuck.

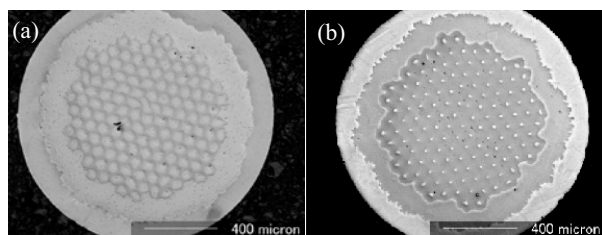


Fig.2 Cu/V/V-Ti alloy composite: (a) as drawn, (b) 900°C×24h.

3. 結果

Fig.2(b)は900°C×24hの断面写真であり、Fig.3はそのEDXによる組成画像である。拡散反応によりVとTiの合金化(V: 37at% Ti: 63at%)が生じているが、未反応Vが残っている。900°C×100hではこのV芯は消失する。また、700°C×100hと900°C×0.25hの試料において合金化の程度はほぼ同程度であった。臨界温度 T_c は、温度制御したHeガスを試料に吹き付けて4端子法(試料電流50mA, 500mA, 2000mA)により測定した。

Fig.4に最終線径で合金化熱処理(以後fs-HTalloyと表記する)した試料について、臨界温度を磁化法と4端子抵抗法で測定した結果を示す。磁化法では純Vの T_c である5.3-7.5Kまでの幅広い遷移曲線であるのに対し、抵抗法では7.45-7.6Kの狭い遷移曲線となっており、Vフィラメントの中心から外側のTiマトリックスに向かって組成勾配のあるV-Ti合金が生成していることが示唆される。Fig.5に遷移温度の midpoint で定義した T_c と残留抵抗をそれぞれ示す。残留抵抗の値は熱処理時間と深い相関関係が見られ、合金層が厚いほど残留抵抗値が高い。Fig.6に700°Cと900°Cで合金化熱処理したままの試料について、そのnon-Cu J_c の磁場依存性を比較して示す。Ti-richとV-richの2つのbcc相(β Tiと β V)が生成すると考えられる700°Cでは、短時間ほど J_c が高い。一方、全率固溶域で拡散反応させた900°Cでは24hで J_c が極大になる。ただし、両者とも J_c の値そのものは非常に小さい。900°Cでの熱処理時間依存性は、例えばNb3Snの熱処理時間依存性と類似している。すなわち熱処理時間とともに超伝導相の体積率が増加するが、同時にピン止め点密度も減少しているのかも知れない。

いずれにせよ合金化熱処理したままの状態では J_c が低い。一方、Nb-Ti合金でも溶解まま材は J_c が低いが、塑性加工とTiの析出熱処理を組み合わせると J_c の大幅な改善を図っている。溶製したV-Ti合金でも同様に塑性加工とTiの析出熱処理が J_c 改善に有効であることが報告されている。したがって、拡散反応を利用した本製法でも、塑性加工と析出熱処理の組み合わせは J_c の改善に有効であることが期待される。実際、700°C、900°Cで合金化熱処理してから塑性加工(W1)を加えると若干 J_c が増加する。しかし、その後さらに析出熱処理を施すと大幅に J_c が改善する。しかも、その改善は、W1の加工度が大きいほど顕著である。W1の塑性加工度が大きくなるとTiの析出を促進するためと解釈できる。析出熱処理の後さらに塑性加工(W2)を加えると、Ti析出粒子がリボン状に変形して有効に磁束線をピン止めでき、その結果、 J_c がさらに大幅に改善することが明らかになった。

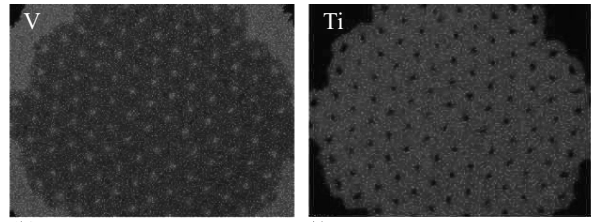
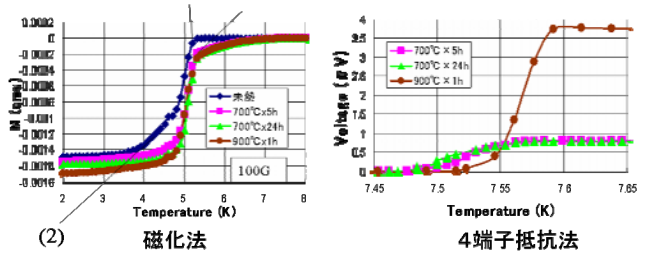


Fig.3 EDX image of Cu/V/V-Ti alloy filaments.



- (1) Vによるもの(Vの T_c は5.3K)
- (2) V-Ti合金によるもの(600°Cの中間焼鈍で生成)
- (3) 合金化熱処理によって生成したV-Ti合金によるもの

Fig.4 Comparison of T_c transition curves measured by magnetization (left) and 4 probe (right) methods.

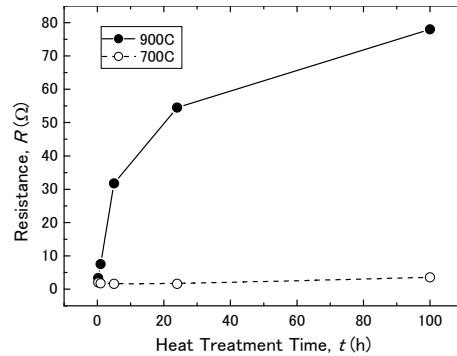


Fig.5 Heat-treatment time dependence of residual resistance (sample current : 2 A).

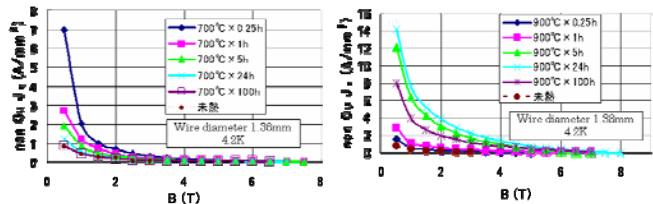


Fig.6 Field dependencies of non-Cu J_c of Cu/V-Ti composite that was subjected to the heat treatment of fs-HTalloy at 700°C and 900°C.

本研究は、原子力委員会の評価に基づき、文部科学省原子力試験研究費により実施されたものである。

高 Ga 濃度 Cu-Ga 化合物を用いた V₃Ga 超伝導線材の多芯化と高磁界特性

The multifilamentary wire fabrication of V₃Ga superconducting wire using high Ga content Cu-Ga/V precursor and its superconducting properties under high magnetic field

自然科学研究機構 核融合科学研究所 菱沼良光、西村 新

Yoshimitsu Hishinuma, Arata Nishimura

National Institute for Fusion Science

物質・材料研究機構 超伝導材料センター 菊池章弘、飯嶋安男、竹内孝夫

Akihiro Kikuchi, Yasuo Iijima, Takao Takeuchi

National Institute for Materials Science

Abstract:

V₃Ga compound wire was mainly investigated “Diffusion process” between Cu-Ga solid solution matrix within 20 at% Ga composition and V filament. We have been investigated that the high Ga content in the Cu-Ga material was an effective method in order to improve cold workability and volume fraction of synthesized A15 phase as well as the high Sn content processed Nb₃Sn wires. We tried to fabricate V₃Ga compound multifilamentary wires using high Ga content Cu-Ga compound through the powder-in-tube processed precursors and microstructure and superconducting properties of new processed V₃Ga multifilamentary wires were investigated. It was confirmed that the thicker V₃Ga layer formed along the boundary of high Ga content Cu-Ga powder core and V matrix compared with previous diffusion processed samples. Furthermore, all reacted area of diffusion layer in the multifilamentary wires was increased with number of powder filament and high Ga content. We found that the volume fraction of A15 phase was increased by high Ga content. It was confirmed that the optimum Ga content of Cu-Ga compound for the J_c and H_{c2} improvement was 50at%Ga. And H_{c2} property which was estimated by the Kramer formula of the 121 multifilamentary samples using 50at%Ga compounds showed about 23 T which value was 2 T higher than bronze processed samples.

Keywords: V₃Ga, high Ga content Cu-Ga compound, PIT process, multifilamentary wire superconducting property

E-mail: hishinuma.yoshimitsu@nifs.ac.jp

1. はじめに

国際熱核融合実験炉(ITER)計画以降の核融合実証(DEMO)炉や発電炉等の先進核融合装置は、高磁場によって重水素(D)とトリチウム(T)の核融合反応を閉じ込めを行う。真空容器内では核燃焼プラズマと共に14MeVの高エネルギー中性子が必ず生成し、発生した中性子は減衰しながら各種ポートから透過や漏洩し、超伝導マグネットまで到達することが知られている。実証炉や発電炉の場合では、14MeV中性子の総発生量は運転時間に積算して増加し、中性子遮蔽材や超伝導マグネット等の周辺機器の放射化が懸念される。放射化特性を考える上で、ひとつの指標である誘導放射能減衰時間がある。Nbは特徴的に2万年という長寿命の核種を有し、結果的にNb系超伝導線材は長い半減期が必要になると予想される。我々は、Nbよりも遥かに短い半減期を有しているV基化合物超伝導線材の中でも高磁界特性に実績を有するV₃Ga化合物について再検討を行っている。V₃Gaは臨界温度(T_c)や臨界磁界(H_{c2})がNb₃Snとほぼ同等な超伝導特性を有していることが知られており、未だ最適化されていない材料である。V₃Ga超伝導線材の先進核融合装置への応用に向けた試みとしてV₃Ga超伝導相の体積分率の増加による超伝導特性の改善を目的に高Ga濃度Cu-Ga化合物との複合加工法を考案し、V₃Ga超伝導多芯線材開発とその超伝導特性や生成相の組織について調査した。

2. 実験方法

高Ga濃度Cu-Ga化合物を経由したPIT法の原理と従来法との比較をFig.1に示す。本製法における最大の特徴は前駆体線材中のGa濃度が相対的に高いこと

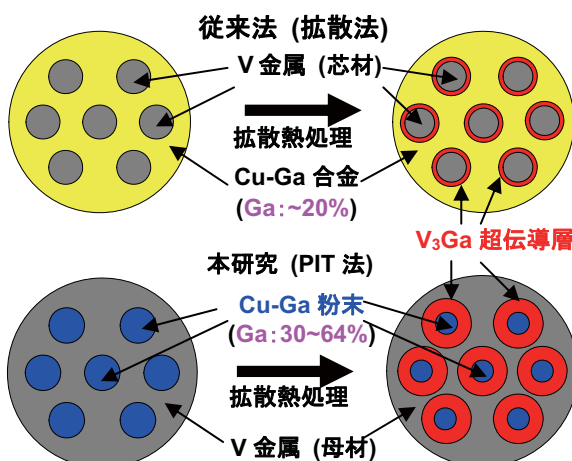


Fig.1 The principle of the new route processed V₃Ga multifilamentary wires

である。種々のGa濃度(30at%~64at%)のCu-Ga化合物粉末をAr雰囲気の下で溶解して作製した。得られた化合物粉末をV管(外径10mm、内径6mm)に充填し、直径1.0mmまで線材加工を行い、単芯線材を作製した。単芯線材を適当に切断し、19本、55本及び121本の単芯線材をそれぞれ再度V管に組み込み、直径1.04mmまで加工することで19芯、55芯、121芯多芯線材を作製した。作製した多芯線材を種々の条件で真空熱処理し、V₃Ga超伝導層を生成した。超伝導特性の評価は、大型ハイブリッドマグネットを用いて、直流4端子法による臨界磁界(H_{c2})と4.2K中での臨界電流密度(J_c)とで行った。 H_{c2} 特性は200 mAを通电しながら、磁場を変化させて電気抵抗(超伝導-常伝導遷移)を測定した。また、 J_c 特性は臨界電流(I_c)を生成したV₃Gaの断面積で除した値(Layer J_c)とした。

3. 実験結果と考察

図2に50at%Ga多芯線材における J_c -B特性の芯数依存性を示す。650°C×100h熱処理において芯数の増加に従って J_c 特性は改善され、55芯線材で最大を示し、400A/mm² (4.2K@20T)が得られた。また、通電 I_c 値も芯数の増加に従って増加している事から新製法における多芯化は他の超伝導線材と同様に高磁界特性を改善する効果があると考えられる。121芯線材において600°C×200hという低温・長時間熱処理で大幅な J_c 特性の改善が観察された。これは、多芯化によってV母材とCu-Ga化合物フィラメントとの拡散距離が短くなったことに起因すると考えられ、芯数と熱処理条件の最適化が重要になる。

図3に121芯線材における抵抗法によって測定したR-B特性を示す。 J_c -B特性と同様にGa量の増加に従って H_{c2} 特性が向上し、50at%Gaで22T以上の H_{c2} が得られた。また、50at%Ga試料において600°C×100h熱処理によって更なる H_{c2} 特性の改善が見られた。この現象は、図2で示唆された低温・長時間熱処理の効果を裏付けるものであると考えられる。更に、両線材に生成したV₃Ga超伝導相の組成分析を行った結果、低温・長時間熱処理によって化学量論組成の25at%に近い値になっており、低温・長時間熱処理による H_{c2} 特性の改善はV₃Gaの組成に依存することが見出された。

図4に121芯線材における低温・長時間熱処理による H_{c2} 特性の変化を示す。全てのGa量において低温・長時間熱処理によって H_{c2} 特性は改善される傾向が見られ、多芯化による熱処理条件の変化と高磁界特性には相関関係が示唆された。と図2の200mAをR-B曲線のオンセット磁界における I_c 値と定義して、図2の結果を合わせてKramerの式に従って臨界磁場 H_{c2} を計算すると、50at%Ga組成の121芯線材の600°C×200h熱処理において最大の H_{c2} 特性である約23Tと試算され、この値は従来法よりも2T程度高い特性に相当した。

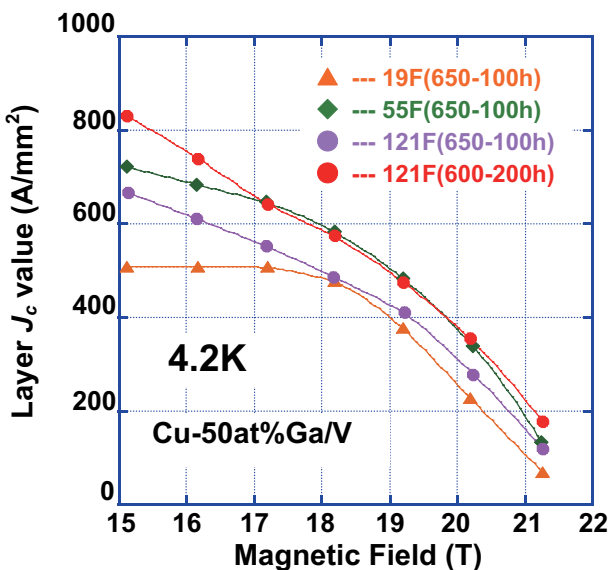


Fig.2 The typical J_c -B performances of V₃Ga multifilamentary wires

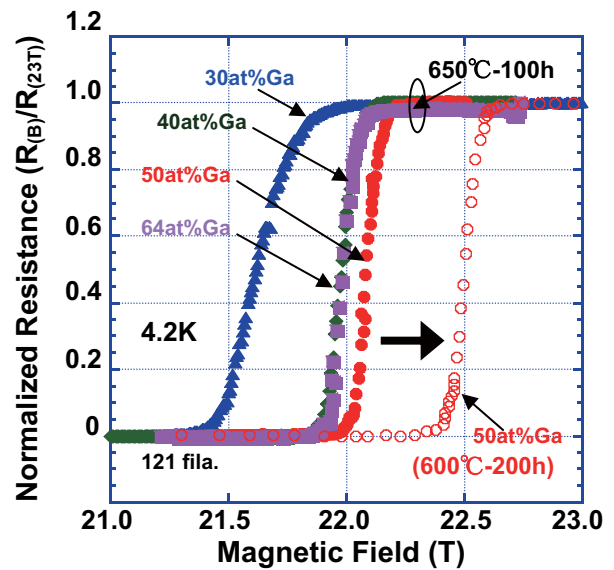


Fig.3 Ga content dependence on the R-B property of V₃Ga 121 multifilamentary wires

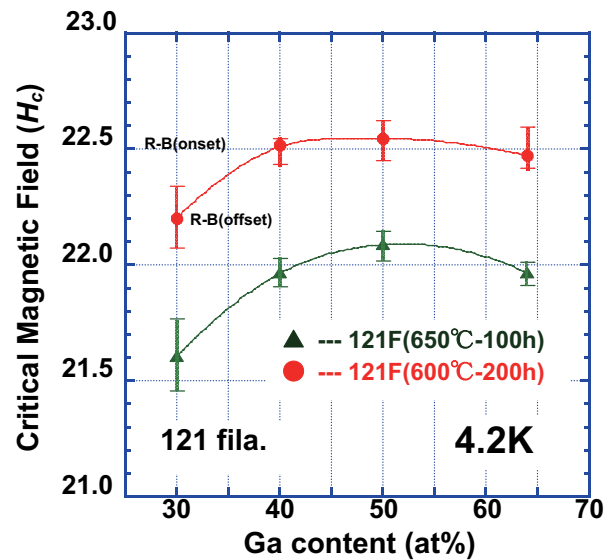


Fig.4 The low temperature sintering effect on the H_{c2} property of V₃Ga multifilamentary wires

4. まとめ

V₃Ga超伝導線材について、高Ga濃度化合物によるPIT法プロセスにおける試作と高磁界特性への多芯化の効果を示した。多芯化において熱処理条件の低温・長時間化が有効であることが見出された。

謝辞

本研究はNIFS運営交付金(NIFS07UCFF005-2)、NIFS共同研究(NIFS07KKMF003)及び文部科学省原子力試験研究費からの助成を受けて実施されたものである。

Gd 系高温超電導線材の臨界電流の磁界特性

Critical current characteristics of GdBCO coated conductor in magnetic field

九州電力株式会社 岡元 洋
Hiroshi Okamoto
Kyushu Electric Power Co., Inc.
物質・材料研究機構 伊藤喜久男
Kikuo Itoh
National Institute for Materials Science
超電導工学研究所 和泉輝朗, 山田 穰, 塩原 融
Teruo Izumi, Yutaka Yamada, Yhu Shiobara
Superconductivity Research Laboratory

Abstract:

In the optimal design of power applications, it is necessary to understand critical current property of superconducting wire. REBCO coated conductor has high performance in magnetic field. The research and development for high-current, long-length and low-cost of REBCO coated conductor has been steadily advanced in the improvement of characteristics of the substrate, the buffer layer and the superconducting layer in the country and overseas. In this study, we reported angular dependence of critical current at 77K and magnetic field dependence of critical current density at some temperatures for GdBCO coated conductor.

Keywords: GdBCO, critical current, high magnetic field, coated conductor, high T_c superconductor

E-mail: hiroshi_a_okamoto@kyuden.co.jp

1. はじめに

高温超電導線材は、商品化されている第一世代の Bi 系線材 (Bi-2212, Bi-2223) に対して、液体窒素温度 (77K) の磁界中の臨界電流が優れている第二世代の RE 系線材 (Y, Gd, Ho など) が研究開発中である。大電流化・長尺化および低コスト化が進められ、基板材 (ハステロイまたはニッケル-タンゲステン) 特性、人工ピン導入による超電導特性および成膜製造速度の向上等が着実に進展している。高温超電導線材の臨界電流特性は、電力応用機器 (SMES, 変圧器など) の導入検討において、機器の諸元 (運転温度・磁界) の設定や交流損失の解析には不可欠なものである。

今回は、IBAD-PLD 法で作製された GdBCO 線材の臨界電流特性について、77K の磁界角度依存性および低温領域の磁界依存性を報告する。

2. 実験方法

Table 1 には、測定した GdBCO 線材 (ハステロイ基板の IBAD-PLD 法) の諸元を示す。

77K の臨界電流 I_c の磁界角度依存性の測定では、4T マグネット (九州電力) 内の回転サンプルホルダーに線材幅 5mm で約 70mm 長の試料を取り付け、印加磁界の角度を変化させた。

低温高磁界の I_c の磁界依存性の測定では、18T マグネットに温度可変インサート (VTI) を挿入し、ホルダーの通電容量の制約を考慮し、線材幅を 2.5mm に加工し、磁界 B が 30mm 長の線材面に垂直 (\perp) と平行 ($//$) 方向に印加するようにサンプルホルダー (Fig.1) に取り付けた。

線材の電圧電流特性はパルス通電による四端子法で測定した。 I_c の定義は電界基準 $1\mu\text{V}/\text{cm}$ である。

Table 1 Specifications of GdBCO coated conductor

Size (mm)	$5^w \times 0.12^t$
SC thickness (μm)	1.2
I_c^* (A)	105

*Criterion: $1\mu\text{V}/\text{cm}$, 77K, s.f.

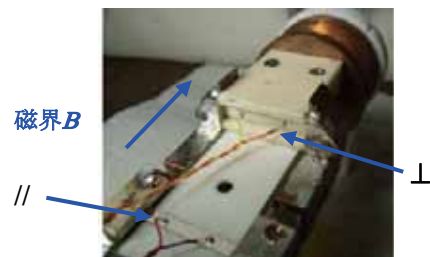


Fig. 1 Sample holder for the 18T magnet.

3. 実験結果と考察

Fig. 2 には、GdBCO 線材の温度 77K、磁界中の電界-電流密度 ($E-J$) 特性を示す。 J_c 近傍での n 値が大きいことが分かる。GdBCO 線材は、添加物によりバンブー構造が形成され、人工ピン導入による臨界電流密度 J_c 特性向上が報告されている。

Fig. 3 には、77K の GdBCO 線材の印加磁界 0.1~3.0T における J_c の磁界角度依存性を示す。 J_c は磁界印加角

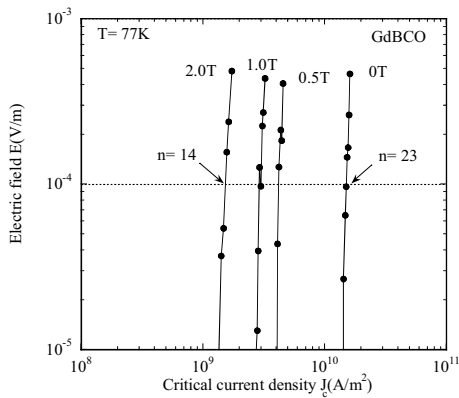


Fig.2 E - J characteristics for GdBCO.

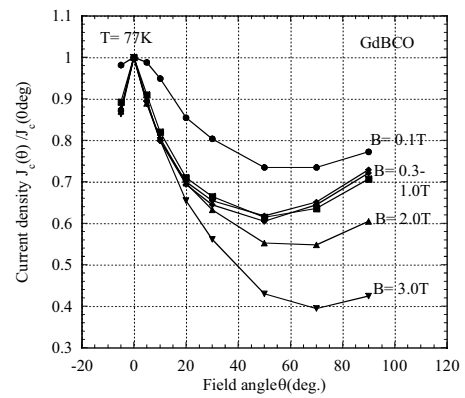


Fig.3 Angular dependence of J_c for GdBCO.

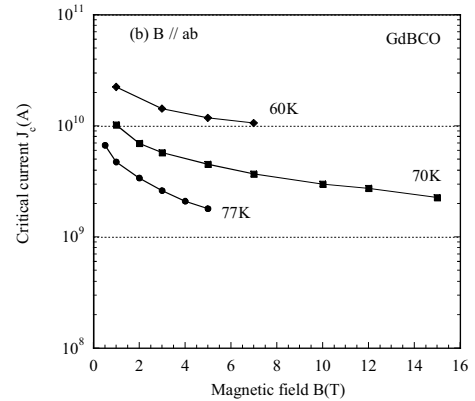
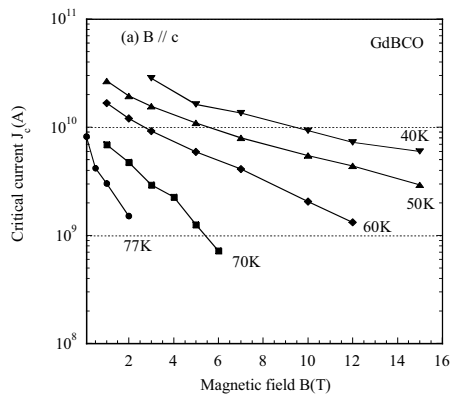


Fig.4 Magnetic field dependence of J_c at some temperatures for GdBCO. (a) $B // c$, (b) $B // ab$

度 0 度（磁界と ab 面が平行 ://）で規格化している。 J_c のボトムは磁界角度 50~60deg にある。高磁界領域では高角度側にシフトしている。線材の臨界電流の磁界角度依存特性は、コイルの交流損失解析の重要なパラメータとなる。

Fig. 4 には、GdBCO 線材の J_c の磁界依存性 (a) 磁界が ab 面に垂直（磁界印加角 90deg）、(b) 磁界が c 軸に平行（磁界印加角 0deg）を示す。77K の磁界中でも高 J_c が確認できる。なお、印加磁界が c 軸平行の場合、低温高磁界領域では、パルス通電時の線材に作用する電磁力が大きくなるためにサンプルホルダーに機械力が印加され、発生するノイズ等のために正常な測定が困難となった。今後、サンプルホルダーの電磁力に対する対策等を行う。

4. まとめ

Re 系超電導線材のうち超電導特性が向上している GdBCO 線材の臨界電流の磁界依存性を評価した。GdBCO 線材は、従来の YBCO 線材より臨界電流特性の更なる向上が期待できる。今後とも、超電導応用機器に要求される最適な線材の超電導特性を把握する。

謝辞

本研究の一部は、経済産業省のプロジェクト「超電導応用基盤技術開発」の一環として、新エネルギー産業技術総合開発機構からの委託により実施した。

クラッド圧延材を用いた新しい合金超伝導線材作製プロセス

A New Fabrication Process of Superconducting Alloy Wires with Using Clad-Rolled Sheets

足利工業大学 斎藤 栄

Sakae SAITO

Ashikaga Institute of Technology

物質・材料研究機構 竹内 孝夫, 伴野 信哉

Takao TAKEUCHI and Nobuya BANNO

National Institute for Materials Science

Abstract:

This paper describes a new fabrication process of superconducting alloy wires such as Nb-Ti and V-Ti with using clad-rolled sheet of constituent elements as a starting material. This procedure, called the clad-chip extrusion (CCE) method, does not involve melting process, which is a distinctive feature of this process. The CCE-process produces the composite wires with fine layers of constituent elements. The precursor wire is then converted to the objective alloy by the following diffusive heat treatment. The experimental study demonstrated that the CCE-method successfully produced the superconducting wires of Nb-Ti alloy and V-Ti alloy.

Keywords: CCE-process, fabrication process, superconducting alloy wire, Nb-Ti alloy, V-Ti alloy

E-mail: ssaiteo@ashitech.ac.jp

1. はじめに

本研究では、熔融過程を含まない合金線材の作製方法として、クラッド・チップ押し出し法¹⁾ (CCE法)を採用した。CCE法は、A15型金属間化合物超伝導材料の線材化方法として開発され、 Nb_3Al と Nb_3Sn 化合物の線材化に適用されてきた。この方法は、クラッド圧延した異種金属複合体薄板を出発材料とする塑性加工プロセスであり、化合物のみならず合金線材の作製プロセスとしても有効と考えられる。そこで、本研究ではCCE法による合金超伝導材の線材化を検討することとした。対象とした合金は、Nb-TiとV-Tiの2合金である。本研究では新規な線材化方法の開発研究という側面と同時に従来の合金線材作製方法(溶解鑄造→塑性加工)とは異なるプロセス(均一微細構造を有する異種金属複合体線材を固体拡散により合金化する方法)を検討することにより超伝導特性改善に対する新知見発見の可能性を期待するという側面もある。

2. 実験方法

Fig.1に示した工程順に具体的な実験方法を述べる。なお、2種類の合金線材の作製プロセスは、材料が異なる以外(必然的に厚さや量も異なる)の工程は同一である。

V-Ti合金用には、厚さ0.8と1.1mmのVの薄板と厚さ0.8と1.0mmのNbの薄板を、また、Nb-Ti合金用には、厚さ1.0mmのTi板と厚さ0.7と0.8mmのNb板を用いてクラッド圧延を行い、Nb/Ti/Nb、V/Ti/V(どちらも最終的な厚さ約0.3mm)の三層積層薄板材を作製した。作製した薄板材を約4~7mm角に細片化し、それぞれ純銅容器に充填し押し出し比2.5で冷間押し出し加工を行った。

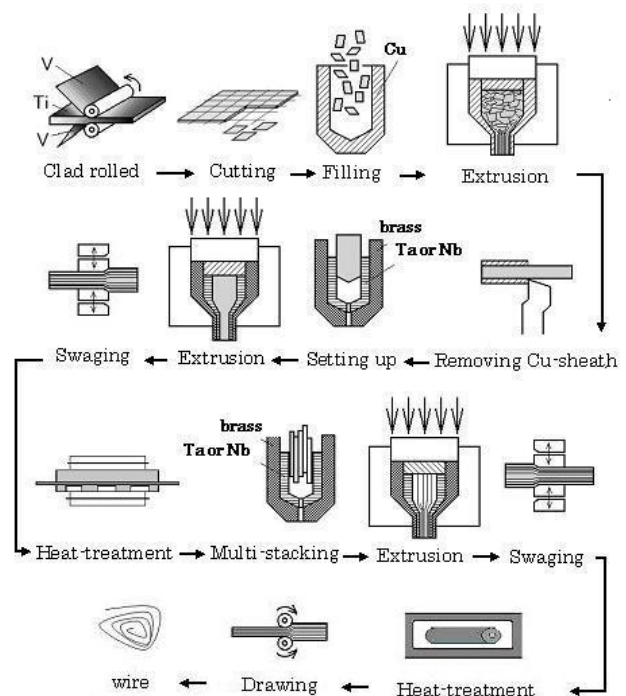


Fig.1 Experimental procedure

押し出し後の複合体棒をそれぞれ Nb/Ti は 1073K、V/Ti は 1163K で焼鈍し、被覆材の純銅を旋盤で除去し、V-Ti は Ta 管、Nb-Ti は Nb 容器に挿入し、さらに丹銅容器に充填し押し出し比 5 で冷間押し出し加工を行った。得られた複合体棒をロータリースエージングマシンでφ3mm まで加工した。得られた複合体線の被覆部を濃硝酸で除去し、長さ 30mm 程度に切り揃え、V-Ti は Ta 管、Nb-Ti は Nb 容器にそれぞれ束ねて充填し、さらに丹銅容器に充填し押し出し比 5 で冷間押し出し加工を行った。

得られた押し棒をロータリースエージングマシン、カセットローラーダイスでφ1mm程度まで加工し、線材化した。なお、各工程途中で加工性改善のため、適宜、焼鈍処理（850℃で1時間）を行った。最終的に得られた線材の被覆丹銅を濃硝酸で除去し、真空中で合金化のための拡散熱処理を行い、 T_c 、 I_c 特性を測定した。

3. 結果と考察

本研究の作製方法により直径1mmで長さ20m程度のNb-Ti線材とV-Ti線材を作製することが出来た。各線材の輪切り面をFig.2に示すが、多芯線材となっていることがわかる。長手方向断面も観察したが、多芯構造が長手方向に整然と配列しており、健全な微細構造を有する多芯線材が得られた。

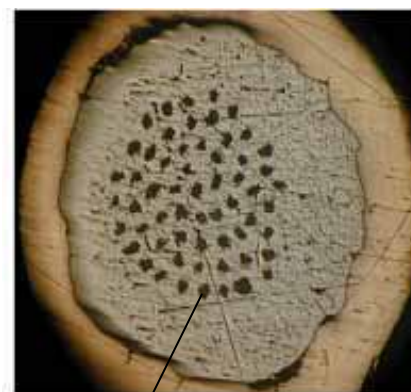
作製した線材を実験方法で述べた条件で熱処理を行い、それらの線材を4端子法で臨界温度と臨界電流密度を測定した結果の一例として、Table 1に T_c 特性を、また、Fig.3に J_c -B曲線を示す。各値は従来の手法による線材に比べて低い、これは熱処理条件を最適化していないためである。本研究により溶解鑄造過程を経ない方法で線材化が可能であることが分かったので、今後、化学組成の最適化や熱処理条件の最適化を課題として検討を行う予定である。

Table 1 Critical temperature (T_c) of the wires

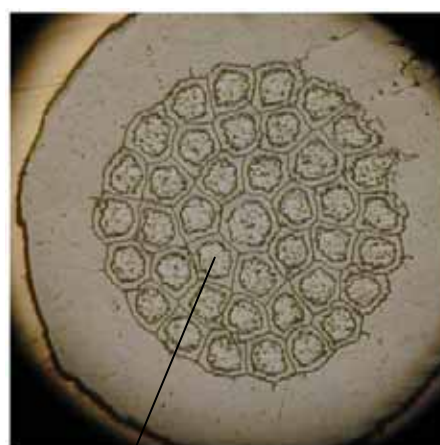
V-32.5at%Ti	V-34.4at%Ti	V-45.9at%Ti	Nb-39.1at%Ti	Nb-42.3at%Ti
7.78K	7.82K	7.62K	10.02K	9.95K

参考文献

1) 齋藤 栄、他：「クラッド・チップ押し出し法によるNb₃Alの線材化とその超伝道特性」 日本金属学会誌、53巻4号（1989）pp.458-463.



Nb-Ti 200 μm



V-Ti 200 μm

Fig.2 Cross section of V-Ti and Nb-Ti multifilamentary wires

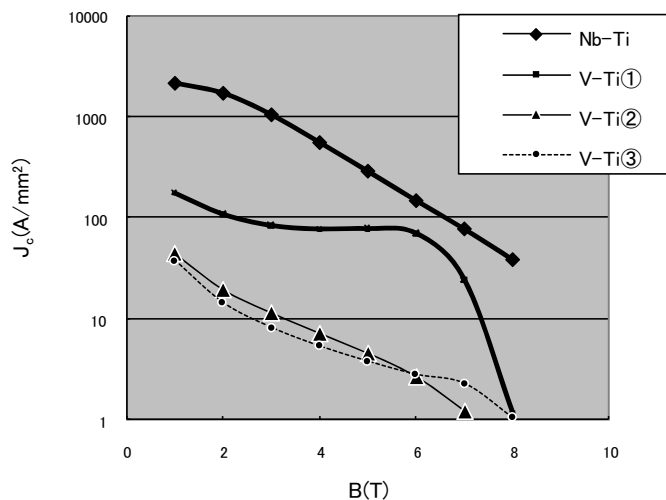


Fig.3 J_c vs. B curves for V-Ti and Nb-Ti wires

液体ヘリウム中でフープストレスを与えたステンレス鋼補強 DI-BSCCO の臨界電流

Critical current of stainless steel laminated Bi2223 superconducting wires, DI-BSCCO Type HT where various hoop stress is applied in liquid helium

住友電気工業株式会社 綾井 直樹, 高畦 秀雄, 高山 弘光
AYAI Naoki, TAKAAZE Hideo, TAKAYAMA Hiromitsu
Sumitomo Electric Industries, Ltd.
物質・材料研究機構 松本 真治, 木吉 司
MATSUMOTO Shinji, KIYOSHI Tsukasa
National Institute for Materials Science
応用科学研究所 長村 光造
OSAMURA Kozo
Research Institute for Applied Sciences

Abstract:

DI-BSCCO which is the commercial long BSCCO tape produced with powder-in-tube and controlled overpressure sintering technique by Sumitomo Electric, has been reinforced with three-ply and soldering using thin stainless steel tapes. The reinforced tape was wound to one-turn coil, where hoop-stress was applied in 14 Tesla backup field and liquid helium. Critical current measurements in 77 K before and after the hoop-stress load have proved that the stainless steel reinforced DI-BSCCO has enough high mechanical properties to be applicable to the conductor for ultra-high field magnet in NMR.

Keywords: Superconductor, Bi2223

E-mail: ayai-naoki@sei.co.jp

1. はじめに

銀シース Bi2223 線材は近年の改良によって低温高磁界における臨界電流が飛躍的に向上し、NMR 内層コイルなどの高磁界マグネットへの適用が期待されている。しかしながら多大な電磁力が発生するこれらのコイルにおいて、線材に加わるフープストレスが設計上の問題となっていた。半田接合でステンレス鋼を積層した Bi2223 線 DI-BSCCO® Type HT は従来の線材と比べて耐力・歪み特性が飛躍的に向上しており、上記課題を克服する高磁界マグネット用導体として有望と考えられる。実使用環境に近い条件での検証を目的として、ステンレス補強 Bi2223 テープを 1 ターンコイルとして、液体ヘリウム中、外部磁界約 14T の環境下で通電することにより試料にフープストレスを経験させ、臨界電流の変化を測定した。

2. 実験方法

Table.1 に試験コイルの諸元, Fig.1 に試験コイルの外観を示す。同じロットのステンレス補強 Bi2223 テープから長さ約 900mm の試料を 5 本切り出し、直径 280 mm の 1 ターンコイルとして、液体ヘリウム中、バックアップ磁場 14T で、それぞれ Tabel.1 に示した異なる 5 つの最大電流値を流してフープストレスを経験させた。コイル電流は最大値まで 50 A/min の一定比率で上げ、最大電流値を 60 秒保持した後に、再び 50 A/min の一定比率で電流を 0 に戻した。ただし、#4 は電流掃

引途中で誤って電源回路が遮断されたため、206 A に達したところで、すぐに 0 A に戻ってしまった。コイル通電の過程で、試料に発生する電界と、テープ長さ方向の歪み変化を測定した。また、フープストレスを与える前後で各試料の臨界電流を 77K、自己磁場で測定した。

Table.1 Specifications of the test coil

Tape	Width	4.4 mm
	Thickness	0.29 mm
	I_c (77K, SF)	200 A
	Reinforcer	Stainless steel 0.02 mm ^t
Coil	Diameter	280 mm ^φ
	Backup Field	14 T
	Max. current	#1: 133A, #2: 165A, #3: 197A, #4: 206A, #5: 230A

3. 実験結果と考察

Fig.2 に最大印加フープストレス $BJ_{max}R$ に対して、テープに発生した最大歪み ϵ_{max} 、コイル通電終了後の残留歪み ϵ_r 、コイル試験前後で測定した 77K、自己磁場における I_c の変化を示す。 I_c は 316MPa の $BJ_{max}R$ を与えた #4 においても低下が認められず、354MPa を与えた #5 で初めて顕著な劣化が確認された。#5 の電流掃引過程では BJR , 336MPa; ϵ , 0.44% に達したところで試料に電界が発生していることから、この辺りの応

力・歪みが許容限界であったと考えられる。Fig.4 に $BJ_{max}R$, 310 MPa; ε_{max} , 0.39% を与えた試料#3 の $E-I$ 特性を示す。測定した 10^{-9} から 10^{-6} V/cm の電界範囲でフープストレスの経験前後で $E-I$ 特性は一致した。

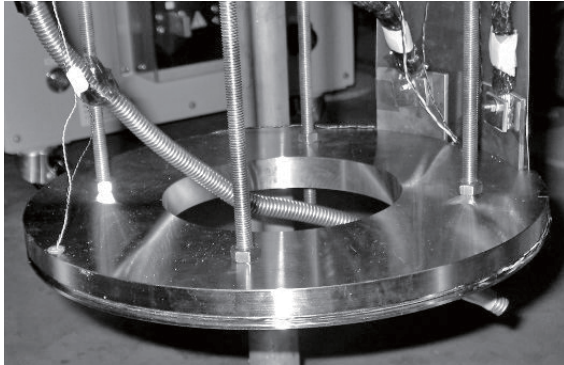


Fig. 1 Appearance of the test coil

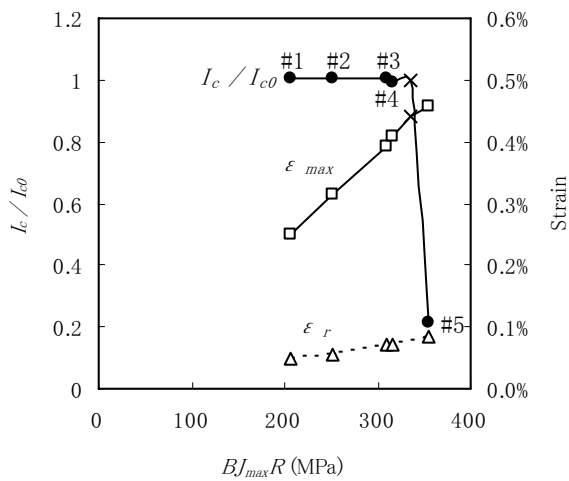


Fig.2 I_c , maximum strains, and residual strains of the specimens after the hoop stress loads in liquid helium

4. まとめ

- DI-BSSCO Type HT ステンレス補強 3 ply 導体による 1 ターンコイルに、液体ヘリウム中、14T の外部磁場下で通電してフープストレスを与える試験によって、310 MPa という高い引張応力まで特性に低下が生じないことを実証した。

- 液体ヘリウム劣化が起こる応力、歪みの値は、液体窒素中の引張り試験によって評価した値よりも数%高く、より簡便な液体窒素中の引張り試験の結果を元にコイル設計を実施できる目処を得た。

- フープストレスを経験した試料は、引張り方向に歪みが残留する。この残留歪みが、励消磁を繰り返す実際のコイルの耐久性にどのような影響するかは、今後検証する必要がある。DI-BSSCO Type HT が多様なマグネットの設計要求に応える高い強度を備えた導体であることを実証できたと考える。

高温超電導線材の臨界電流測定方法の標準化

Standard Test Method of Critical Current for HTS Composite Tapes

応用科学研究所 長村光造

Kozo Osamura

Research Institute of Applied Science

物質・材料研究機構 伊藤喜久男、黒田恒生

Kikuo Itoh and Tsuneo Kuroda

National Institute for Materials Science

Abstract:

In order to elucidate the influence of micro-damages to the critical current, the V - I characteristics was precisely investigated in the low electric field region. The established measurement system has been guaranteed to reduce the noise level less than ± 5 nV/cm. Two types of imperfections were alternatively added to Bi2223 and Bi2212 tapes. One is the isolated damages like V-shape notch or drilled hole. Another is the micro inhomogeneous damage induced by the plastic deformation. The increasing voltage along the transition from perfect SC state to the resistive one can be expressed by the function of $V = (I/I_c)^n$ for all specimens with and without any type of imperfections. Further no singular phenomenon was observed in the low electric field region.

Keywords: critical current, high temperature superconductor, microdamage, standardization, induced voltage

E-mail: kozo_osamura@rias.or.jp

1. はじめに

超伝導材料の諸物性の測定方法の国際標準化が VAMAS, IEC/TC90 によって進められているが、ここでは微小な欠陥が臨界電流に及ぼす影響を低電界領域で調べることを目的とした。

2. 実験方法

実験的研究には Bi2212 線材, Bi2223 テープ材および MgB2 線材を用いた。第 1 の実験は Bi2223 テープについては引張試験装置のチャック間にテープ試料をとりつけた。チャック間距離は 10 cm、電圧端子間距離を 6 cm、ゲージ長 2.5 cm の伸び計を取り付けた。全体を液体窒素に浸漬して、臨界電流測定を行った。第 2 の実験は Bi2212 線材あるいは MgB2 線材を円筒試料ホルダーにらせん状に巻きつけて試料とした。電圧タップを複数取り出し、電圧間距離の異なる場合の影響を調べるようにしたが、今回は電圧間距離 27.75 cm の場合の結果のみを報告する。強磁場共用ステーションの 18T 汎用マグネットを使用した。測定が一巡したところで、試料を室温に取り出しさらにこのタップ間のほぼ中心位置にナイフで V 溝状の傷をつけ、さらに同様の測定を繰り返した。

3. 実験結果と考察

Bi2223 テープ材について、定電流掃引法で電流-電圧測定を行うと、臨界電流付近での電流の急激な立ち上がりの前に、電流によらないほぼ一定の電圧が測定される。これは主に誘導起電力によるものである。0.8,

1.6, 3.0 A/s の電流掃引速度で実験を行い、この誘導起電力の影響を差し引くことにした。これらにより本測定装置ではノイズレベルは ± 5 nV/cm 程度にすることができた。

Bi2223 テープ状試料の中心に 0.7mm の穴をキリで開けた試料(B)と、開けていない試料(A)との比較を行った。図 1 に電流-電圧の関係を示す。A, B 各曲線の $0.1 - 1 \mu$ V/cm の範囲で求めた電圧の電流依存性は $V = (I/I_c)^n$ の指数関数でよく表される。このときの定数 I_c, n を表 1 に示す。これらの関数はそれぞれ図中に曲線(1), (2)で示してある。キリ穴の影響が局所的で加算的であるとすれば、試料 B の電圧は

$$V_B = f_h V_{hole} + (1 - f_h) V_A \quad (1)$$

のように表されるはずである。この式には未知数が多くあり直接解くのは難しいのでキリ穴の影響の及ぶ体積が電圧端子間内の試料体積に対して $f_h \approx 0.7/60 \approx 1/100$ であると仮定すると、 V_{hole} をそのまま数値的に算出することができる。次に Bi2223 テープ材を約 0.2% 引張変形させ、徐荷した状態、つまり 0.05% 程度永久変形が残留する状態の試料である。結果については低電界領域にとくに著しい変化はみられない。このとき機械的な変形は試料全体にわたり起こっていると考えられるので、電流-電圧特性はいたるところ同じとして指数関数で表せば、表 1 の V_c の値となる。

Bi2212 線材を円筒試料ホルダーにらせん状に巻きつけて試料とした。測定が一巡したところで、試料を室温に取り出しさらにこのタップ間のほぼ中心位置にナイフエッジでV型溝状に傷をつけ、さらに同様の測定を繰り返した。磁場がない場合の結果は、図1の結果と同様になった。4.2K, 10Tの磁場中での結果は図2に示されている。図中の計算で求めた曲線は表1示す値となった。磁場中においても特に低磁界領域に変化が現れることはなかった。

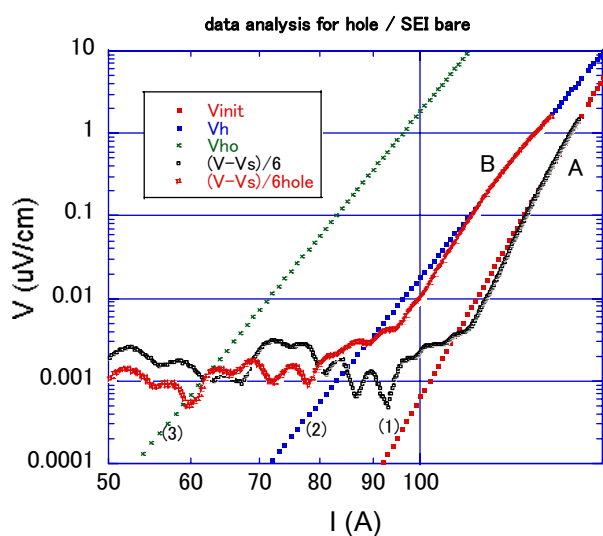


Fig.1 V - I characteristics at 77K for Bi2223 tapes with (B) and without (A) a drilled hole.

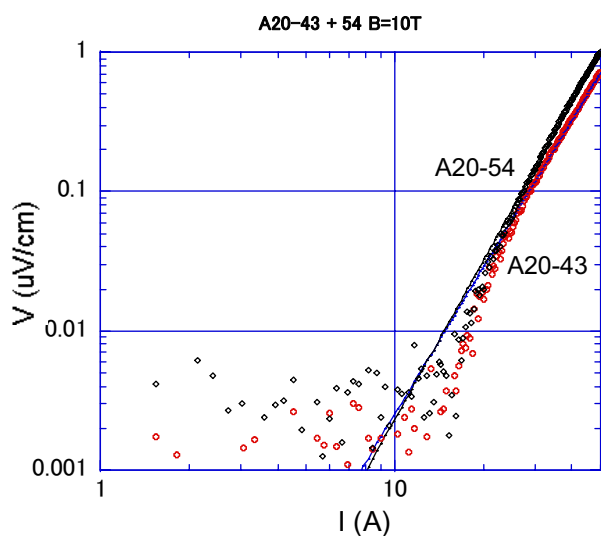


Fig. 2 V - I characteristics at 4.2 K and 10T for Bi2212 wires with (A20-54) and without (A20-43) a V shaped edge.

Table 1 I_c and n obtained from the analysis

	I_c (A)	n	Material
V_A	139.6	22.0	Bi2223
V_B	129.4	15.4	
V_{hole}	96.1	15.4	
V_C	136.4	19.4	
V_{43}	54.8	3.51	Bi2212
V_{54}	49.7	3.78	

4. まとめ

(1) 本研究で整備した臨界電流測定のための電流—電圧測定装置では、ノイズレベルを $\pm 5\text{nV/cm}$ まで下げることができた。この結果、 $0.01\ \mu\text{V/cm}$ の電界レベルまで定量性のあるデータを得ることが可能となった。そのため定電流速度で実験するときには誘導起電力からの影響を差し引く必要がある。

(2) 低電界領域のノイズには種々の原因から影響される。液体窒素の沸騰、試料ホルダーの過熱、液体窒素の液面の減少による応力の変化、配線のゆれ、外部からの電磁的擾乱等々があり、100Aクラスの臨界電流を測定する装置で、 $\pm 5\text{nV/cm}$ より小さなノイズレベルを実現するためには、これらの因子の除去が必要となろう。

(3) 試料の局所的な欠陥、塑性加工による微小な不均質性が、特異な形で低電界領域に出現するかどうか検討を行った。本研究では期待されるような特異性は見出されなかった。

(4) 局所的な欠陥を有する試料からの電流—電圧特性は、いわゆる加算則で説明できるように思われる。

(5) 塑性変形や磁場印加のような試料全体で起こる特性の劣化はひとつの指数関数で表わすことができる。この場合 Weibull 分布の広がりへの影響は指数 n に影響するものと考えられる。

以上の電流—電圧特性に関する基礎的な検討結果は、本測定方法の国際標準化のための測定条件の策定に資するものと考えられる。

高温超伝導線材のフープ応力測定

The maximum hoop stress test of high temperature superconductor tape

物質・材料研究機構 崔 世鎔、松本真治、木吉 司
Seyong Choi, Shinji Matsumoto, Tsukasa Kiyoshi
National Institute for Materials Science

Abstract:

In this work, we examined the maximum hoop stress in the coil of high-temperature superconductor (HTS). The test coil was prepared with two types of HTS tapes, the one is brass-reinforced and the other is stainless-steel laminated conductor. The HTS tapes were wound on the teflon bobbin with diameter of 280 mm. Strain gauges were attached and measured the elongation of coil generated by the product of magnetic field and current density of coil. All the measurement was carried out in large bore 14 T superconducting magnet at 4.2 K installed at TML, NIMS. It was observed that the conductors laminated with metals withstand the mechanical stress exceeding at least 250 MPa at 14 T, respectively. The experimental setup and procedure are described in detail.

Keywords: High temperature superconductor, Hoop stress

E-mail: choi.seyong @nims.go.jp

1. はじめに

For high magnetic field application, electro-mechanical problem inside of the magnet is one of the important issues. When one designs the magnet, the maximum stress/strain level should be restricted below the allowable level of conductor to avoid the stress originated failure when they are fully operated. We have now undertaken the NMR upgrading project over 1 GHz (23.5 T). In here, the contribution of high-temperature superconductor (HTS) requires as an insert magnet because of critical current availability even in the magnetic field over 20 T. The HTS insert should strongly depend on the mechanical properties of conductor. Therefore, we investigate the maximum hoop stress/strain of HTS tape, such as Bi2223/Ag and YBCO coated conductor in the magnetic field. The critical current originated from mechanical stress/strain was also examined. On this purpose, large space for test coil is suitable to generate high mechanical stress. All the measurements were performed using 14 T superconducting magnet with 400 mm room temperature bore, which is installed and operated at the Tsukuba Magnet Laboratory (TML), NIMS.

2. 実験方法

The DI-BSCCO conductor (Bi2223/Ag) of Sumitomo electrics were used in the coil preparation. The specification of conductors is listed in Table 1. For the information as reference, the critical current of short sample at 4.2K, 14 T was also listed in the table. The inner diameter of cryostat was 300 mm, therefore, the bobbin was determined at 280 mm to generate the electro-mechanical stress as much as possible. The each conductor was wound one turn on the bobbin with some winding tension. In order to monitor the

strain of the HTS coil, strain gauges were attached on the surface of the tape. When we insert the probe, liquid helium was transferred into the cryostat to operate in 4.2 K. After cooling down sufficiently, the test coil was exposed at the magnetic field of 14 T from superconducting magnet. The voltage lead was also soldered to measure the resistive transition of sample conductor. The external current was applied about 50 A/min until the coil voltage reached at 10 μ V/cm. The figure 1 shows the configuration of test coils in detail.

Table 1. Specification of conductor used in test coil winding

	Brass reinforced conductor	Stainless steel reinforced conductor
width	2.7 mm	2.71 mm
thickness	0.52 mm	0.227 mm
reinforcement	brass	stainless steel
Thickness of reinforcement	50 μ m	20 μ m
Critical current @77.3K, self-field	135 A	85 A
Critical current @4.2K, 14T	460 A	220 A

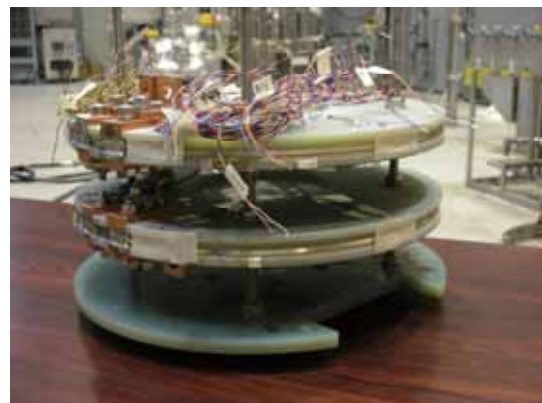


Fig. 1 The configuration of test coil

3. 実験結果と考察

Fig. 2 shows the test results of hoop stress on brass-reinforced conductor coil. The elongation of sample by hoop stress was illustrated with empty rectangle symbols, which is displayed on the vertical axis of right in the figure, as a function of applying current. The strain gauge detached around 0.23% of strain that it seems to be poor quality of glue in low temperature. In the figure, the voltage of coil was also plotted with filled round symbols. The critical current was determined with the criterion with 1 V/cm and it is observed that the critical current is about 196 A. Until the sample current reach at the critical current, the conductor did not disconnect. However, when we remind the critical current of short sample in same magnetic field with coil (see the test results in table), it is clear that the critical current was significantly degraded because of mechanical force originated from stress. In Fig. 2, the stress is calculated with the formulae, so-called JBR relation, where J is current density of conductor, B is the magnetic flux density, and R is the radius of coil, respectively. This simplified equation assumed that the conductor is free body and there is no relation between the bobbin and coil. We need to consider the effect of bobbin to calculate stress exactly but JBR relation was used in this step. It is observed that the stress was 274 MPa at critical current. When we repeated the measurements several times, the conductor was seriously damaged and critical current was degraded continuously.

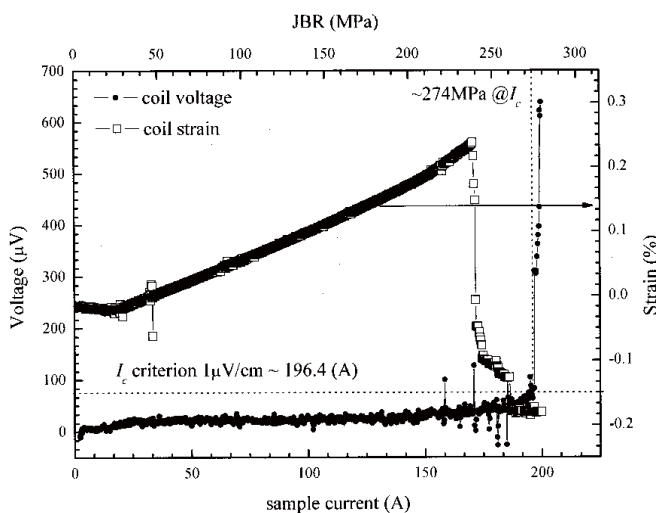


Fig.2. The test results of hoop stress in brass-reinforced conductor coil

Fig. 3 is the test results of hoop stress on the coil of stainless-steel reinforced conductor. The current vs. voltage (lower and left axis) and stress vs. strain (upper and right axis) are plotted in the figure same as in Fig. 2. It is observed that the critical current is 105 A and the estimated stress on the coil is 333 MPa at critical current. The conductor could carry the current until the electric field generation of 10 μV/cm without disconnection. However, the conductor was damaged in following tests and the critical current was almost degraded the half of first run.

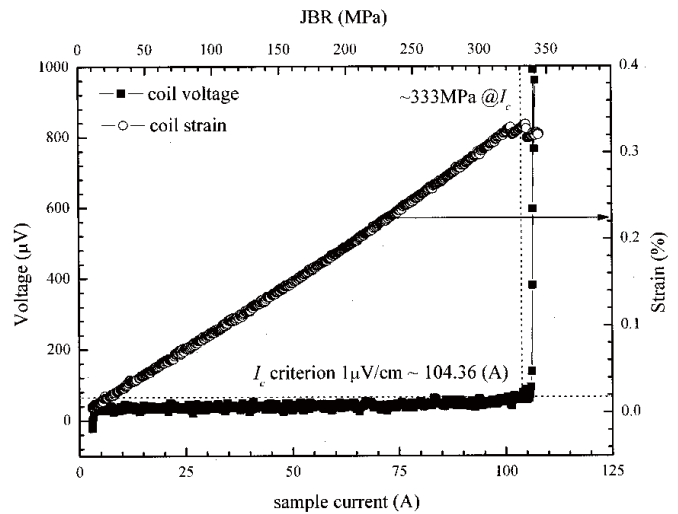


Fig.3. The test results of hoop stress in stainless steel-reinforced conductor coil

4. まとめ

The maximum hoop stress level of Bi-2223/Ag tape laminated with metals was investigated in this work. The two set of coils were prepared and tested in the magnet installed at TML, NIMS. The magnet was operated with large bore generating 14 T. The critical current originated from electro-mechanical stress was observed in each coil disk. The stress level, which was calculated with JBR formulae, was exceeding 250 MPa in both conductors. It is also found that the critical current of the coil was not recovered once the coil experienced the stress-originated critical current.

Mechanical properties of YBCO coated conductors measured on a simple model coil

物質・材料研究機構 Uglietti Davide、崔世鎔、松本真治、木吉司
Uglietti Davide, Seyong Choi, Shinji Matsumoto, Tsukasa Kiyoshi
National Institute for Materials Science

Abstract:

Coated conductors manufactured using hastelloy substrate have remarkable mechanical properties, namely high critical strain and stress. Electro-mechanical properties of coated conductors have been extensively measured on short, straight samples. In this work, the electro-mechanical properties of commercial coated conductors (from Superpower) were studied in a configuration close to the one found in magnets: single and multi turns coils were wound on cylindrical mandrels and two types of joints were fabricated. The current-voltage relations and the strain were measured in a background field of 14 T. A simple model cable, consisting of a stack of three tapes, was also studied. The properties of the single tape are maintained in both coil and stack configuration.

Keywords: High temperature superconductor, YBCO, Hoop stress

E-mail: uglietti.davide@nims.go.jp

1. Introduction

Electro-mechanical properties of coated conductors have been extensively measured on short, straight samples. When Hastelloy is used as substrate, the mechanical properties are remarkable (see fig.1).

In the following experiments, the electro-mechanical properties were studied in a configuration close to the one found in magnets: single and multi turns coil were wound on a cylindrical mandrel (fibreglass, 30 cm diameter), in order to simulate the behaviour in the coil geometry. In particular, the electromechanical behaviour of joints between tapes was studied, because they could present a critical issue in coil fabrication.

Also a simple cable, consisting in a stack of three tapes, was studied.

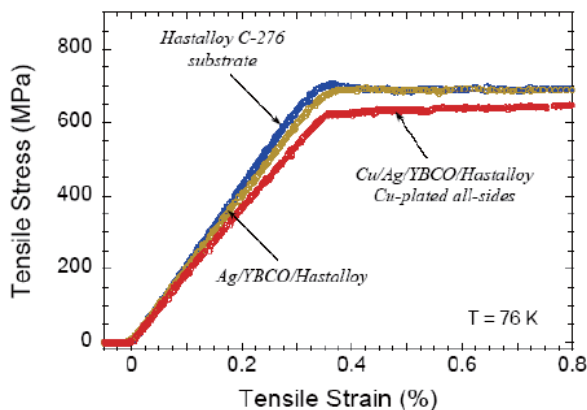


Fig.1. Stress-strain curves at 76 K for hastelloy coated conductor manufactured by Superpower. Young Modulus is about 170 GPa.

2. Experiment

The sample is a standard coated conductor from Superpower: tape cross section is $4 \times 0.1 \text{ mm}^2$, the Hastelloy substrate is $50 \text{ }\mu\text{m}$ and the tape is copper plated. The reported critical strain and stress are about 0.35% and 700 MPa respectively.

The samples were measured in the 14 T, 40 cm bore superconducting magnet, which is usually used to provide the background field for the resistive insert magnet in the 28 T hybrid magnet at TML.

The electromagnetic force acting on the wire is proportional to the current flowing in it, following the relation $F = I \cdot B \cdot R$ where I is the current, B the magnetic field and R the radius. When the current flowing in the sample increases, the mechanical stress (force divided by tape cross section) on the wire approaches the critical stress, and when the stress reaches the critical stress value, a voltage appears.

The critical current of Superpower coated conductor is about 490 A at 14 T, 4.2 K, but in the following experiments the voltage drop due to the critical stress will appear already for currents lower than 200 A (corresponding to 420 N, or 1050 MPa).

3. Results and Discussions

DISK 1 – three-layers joint

It was reported by Sugano[1] that the critical stress for a lap joint between two coated conductors is about 50 % lower than the one for the non-jointed tape. Cracks originate at the interface between the superconducting layer and the buffer layer and the electro-mechanical properties are degraded.

Taking into account this result, it was planned to build a stronger joint, by sandwiching two tapes jointed head to head between two more tapes, as shown in fig. 2a: on the upper side, the tapes are soldered with the superconducting layers face to face, to ensure a good current transfer (current joint), while on the bottom side they are soldered with the Hastelloy substrates face to face, to ensure a robust mechanical connection (mechanical joint). The total overlap was 6 cm. Strain gauges and voltage taps were placed on the whole tape and on the joint.



Fig. 2a. Three-layers joint: the upper tape is soldered with the YBCO layer (black) facing the jointed tapes, while the bottom tape is soldered with the hastelloy substrate (blue) facing the jointed tapes.



Fig. 2b. Two-layers joint: only the upper tape is used to joint the tapes.

Strain versus current and force is plotted in fig. 3. As expected, the joint is about three times stiffer than the single tape. In this experiment and in the following ones, strain gauges detaches already at 0.25%/0.3% of strain, because of the poor quality of the glue. The Young modulus of the tape was estimated to about 180 GPa, in agreement with the value measured in a standard stress-strain apparatus (see fig.1).

The voltage drop across the whole tape and across the joint are plotted as function of the current in fig. 4; the electromagnetic force is also plotted on the upper axis. The tape failed at about 180 A (corresponding to 370 N, or 930 MPa), while the voltage drop across the joint was still small. The joint did not break.

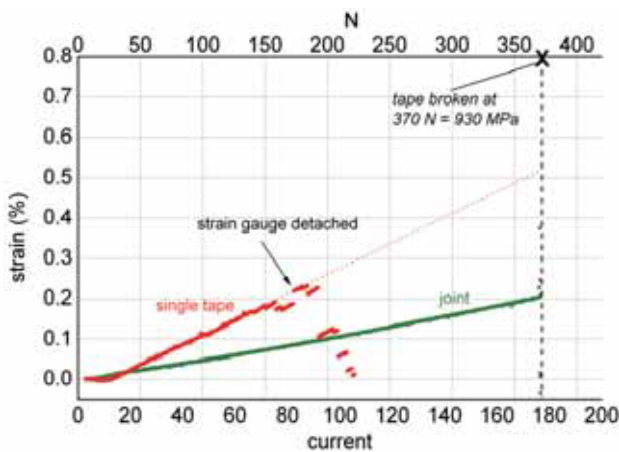


Fig. 3. Strain versus current for the joint (green) and the single tape (red). The force acting on the tape is reported on the upper axis.

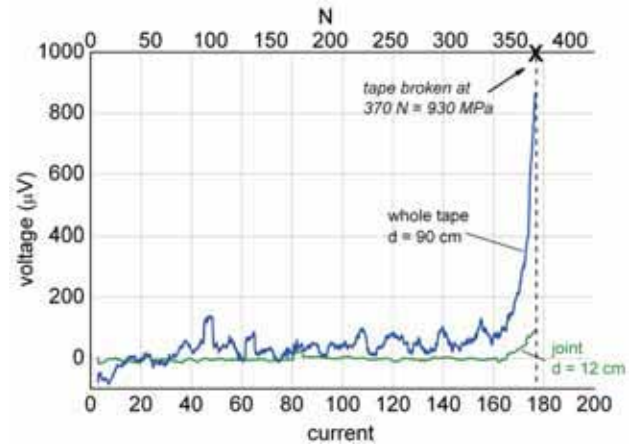


Fig. 4. Voltage drop across the joint (green) and the whole tape (blue) as a function of current. The force acting on the tape is reported on the upper axis.

DISK 2 – Three-layers and two-layers joints

The goal of this experiment was to compare the three-layers joint, which was proved to be successful, with a two-layers joint, consisting in the current joint only (see fig. 2b). Both types of joint were built on the same single turn coil. Voltage taps were soldered around each joint.

The V-I curves are plotted in fig. 5. For the two-layers joint, a voltage drop appears at 280 N, while for the three-layers joint the critical value is around 370 N, a value similar to the one measured in the previous experiment. The tape was broken at 375 N, corresponding to 940 MPa. Both joints did not break.

In terms of stress (see fig. 6), both in the three-layers and in the two-layers joint the voltage drop appears when the stress reaches values between 300 and 400 MPa, which is about half the value than the one for the single tape. This is in agreement with the results published by Sugano on lap joints.

In the two-layers and in the three-layers joints the force required to reach the critical stress is obviously higher (two and three times respectively) than in the lap joint.

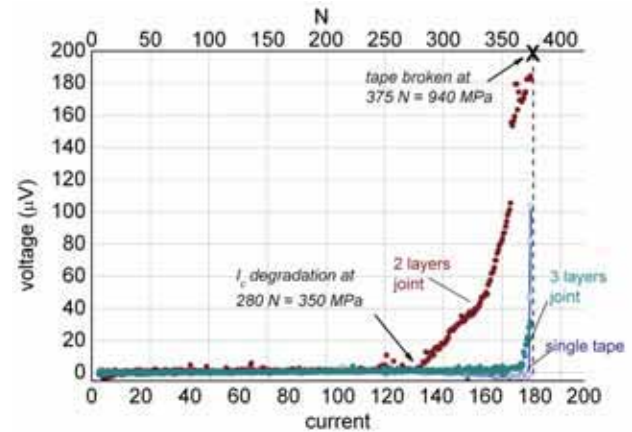


Fig. 5. Voltage drop across the two layers joint (red), the three layers joint (green) and the whole tape (blue) as a function of current.

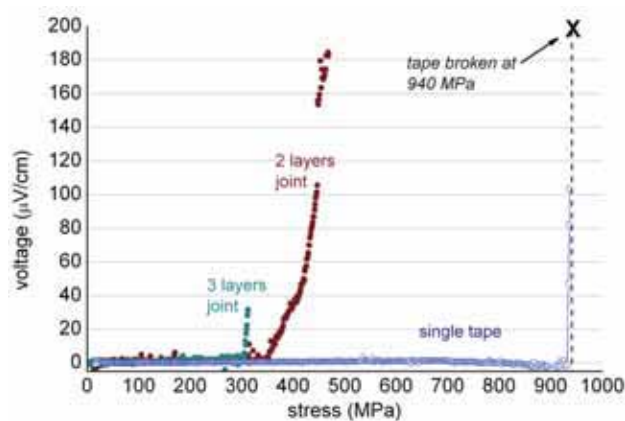


Fig. 6. Voltage drop across the two layers joint (red), the three layers joint (green) and the whole tape (blue) as a function of stress.

Reference

[1] M. Sugano *et al.*, IEEE Trans. Appl. Superconduct. 17 (2007) 3067-3070

DISK 3 – Three turns coil

About 3 meters of tape were wound on the G10 mandrel, in order to study the electro-mechanical behaviour in a multi turns configuration. Kapton tape was used for the insulation. A strain gauge was attached on the outer turns, and voltage taps were soldered at the wire ends (360 cm) and on the outer turn (90 cm).

When current reached 170 A (corresponding to 900 MPa) the voltage increases and the tape was broken at 190 A, corresponding to about 1000 MPa .

DISK 4 – Cable (three tapes stack)

Finally, a model cable consisting of three tapes was tested. The tapes were first pre-soldered, then they were soldered together, one on top of the other, while winding on the G10 mandrel.

Voltage taps were soldered from end to end and on a short section (10 cm).

The cable could carry up to 580 A (the corresponding stress is 1000 MPa) before breaking. No current degradation was observed up to 950 MPa.

4. Conclusion

In conclusion, the critical stress of a three layers joint proved to be higher than that of the two layers joint, and about as large as the one of the single tape. Joints should not represent a critical issue in coil construction.

The electro-mechanical properties of the three turns coil are similar to the ones of the single turn tape. The properties of the single tape are maintained in the stack configuration.

Coated conductors with hastelloy substrate proved to be an excellent conductor for magnet fabrication, conjugating high critical current density with very high Young modulus and critical strain.

化学反応の磁場効果測定によるイオン液体構造の検討

Structure of ionic liquids as studied by the magnetic field effects on the photochemical reaction

埼玉大学 大学院 理工学研究科 浜崎亜富、矢後友暁、若狭雅信
Atom Hamasaki, Tomoaki Yago, Masanobu Wakasa
Graduate School of Science and Engineering, Saitama University
物質・材料研究機構 高増 正、木戸義勇
Tadashi Takamasu, Giyuu Kido
National Institute for Materials Science

Abstract:

Ionic liquids, which are considered as one of the most promising new solvents in the green chemistry, have gained much attention. Local structure or some domains are proposed for liquid phase from the recent experimental results. Since the magnetic field effects (MFEs) sensitively reflect the nano-scale reaction environment, a study of MFE on photochemical reaction due to the relaxation mechanism is carried out to clarify the local structure of ILs. Domains like a micelle and microscopic viscosity of about 5 cP are suggested experimentally.

Keywords: Ionic liquids, Domain structure, Microscopic viscosity, Magnetic field effect, Relaxation mechanism, Laser flash photolysis, Pulsed magnet

E-mail: mwakasa@chem.saitama-u.ac.jp

1. はじめに

イオン液体は、従来の分子性液体とは全く異なる特徴を持ち、化学や物理、生物などの分野で近年注目されている。塩の水溶液などとは異なり、塩のみで構成されるが、融点が室温付近にあり、常温において液体状態で存在する。イオン間の強い静電相互作用により高い熱的安定性を示すほか、高粘性 (10^1 - 10^3 cP)、高極性 (アルコール程度の誘電率) といった特徴を持つ。イオン液体は、既に一般的な有機化学反応、分離や抽出に対する試みがなされ、反応場として概して安定であると言われている。

一方、化学反応の磁場効果 (MFE) は約 30 年以上に渡り研究が行われ、実験的、及び理論的な解析が進められてきた。我々が注目するラジカル対機構では、超微細相互作用機構 (HFCM) や Δg 機構 (ΔgM)、及び緩和機構 (RM) による MFE が知られ、MFE の出現する条件やその程度は、それぞれのラジカル種のみならず、ラジカルが存在する環境からも強く影響を受けることがこれまでの研究で明らかとなっている。

カチオンとアニオンで構成されるイオン液体は、液体状態でもそれぞれが不均一に分布し、ナノクラスターのようなドメイン構造を形成することが示唆されている。その詳細は明らかではなかったが、我々は最近、イオン液体中と均一系溶媒 (各種アルコール溶媒中) で、拡散の違いに由来すると見られる MFE の違いを観測した [1]。具体的には、5 cP を超える粘性を持つ均一系溶媒中では MFE が観測されなくなるのに対し、イオン液体中では約 200 cP の高粘性下でも MFE が観測された。この現象は、イオン液体中では見かけの粘性 (バルク粘性) と反応場の粘性 (マイクロ粘性) が異なるため、MFE 観測の絶対条件ともいえるラジカル

対生成が可能となり、一方の均一系溶媒では粘性の向上とともにラジカル対生成自体が抑制されたと説明できる。ただし、特にマイクロ粘性やケージの大きさを具体的に検討するには至らなかった。

そこで、本研究ではイオン液体中での RM による MFE の観測を試み、局所的な空間の構造の詳細な解明を目指した。RM では分子の回転速度、すなわち回転拡散速度が重要となる。マイクロ粘性が低ければ回転拡散速度は速くなり、その結果として RM の観測が期待できる。実験は 30 T 水冷式パルスマグネットを使用し、超強磁場の下で MFE 測定を行った。

2. 実験

a) 水冷式パルスマグネット

強磁場の発生には、銅銀製コイルと 125 kJ コンデンサバンクを使用した。磁場発生空間は直径 20 mm、長さ 160 mm で、3000 V の充電によりコイル中心部で 28 T の発生を確認した (使用上の最高磁場)。なお、磁場発生空間を常温で使用するため、冷却はビッター型による水冷方式を採用した。

b) 過渡吸収測定装置

上記のパルスマグネット中でのナノ秒過渡吸収測定が可能となるよう、装置を構築した。励起光には Nd:YAG レーザー (355 nm) を用いた。モニター光として用いた Xe フラッシュランプ光はレンズで石英製光ファイバーに集光し、マグネット中心部に設置した石英セルに導入した。透過光も石英製光ファイバーで分光器に導き、PMT で検出した。

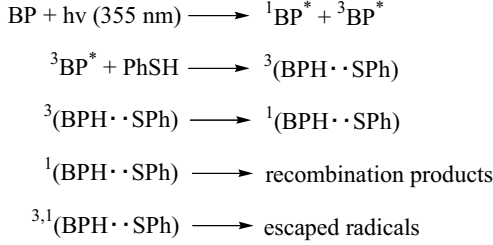
c) 試料

ベンゾフェノン (BP)、及びチオフェノール (PhSH) の濃度は、それぞれ、 2.0×10^{-2} M、 1.2×10^{-1} M、とした。

溶媒のイオン液体は、N,N,N-Trimethyl-N-propyl-ammonium bis(tri- fluoromethanesulfonyl) imide (TPMA TFSI, $\eta = 72.6$ cP (296 K)) である。測定は全て 296 K で行った。

3. 結果と考察

本反応のスキームは次のとおりである。



${}^1\text{BP}^*$ と ${}^3\text{BP}^*$ は BP の励起一重項および励起三重項状態を表す。 ${}^1(\text{BPH}\cdot\cdot\text{SPh})$, ${}^3(\text{BPH}\cdot\cdot\text{SPh})$ はそれぞれベンゾフェノンケチルラジカル ($\text{BPH}\cdot$) とフェニルチイルラジカル ($\cdot\text{SPh}$) からなる一重項および三重項ラジカル対である。レーザーで BP を励起すると項間交差により ${}^3\text{BP}^*$ が生成し, PhSH からの水素引き抜き反応により, ${}^3(\text{BPH}\cdot\cdot\text{SPh})$ が生成する。本研究では, その消失過程への磁場効果を測定した。BP の励起三重項状態は 525 nm 付近に非常に強い三重項-三重項 (T-T) 吸収を持つ。また, BP ケチルラジカルは 380, 及び 545 nm 付近に, フェニルチイルラジカルは 450 nm に吸収極大を持つ。BP ケチルラジカルのモル吸光係数は比較的小さいので, これらを考慮して MFE の測定は 380 nm で行った (アルコール系溶媒中での測定では 545 nm)。

TPMA TFSI ($\eta = 72.6$ cP) 中で MFE 測定を行った結果, フェニルチイルラジカルと BP ケチルラジカルの消失過程に, $B > 0$ T において明らかな MFE が観測された。Figure 1 に TPMA TFSI 中での相対散逸ラジカル収量 ($R(B)$) の磁場依存性を示す。まず, TPMA TFSI 中では 2 T までの比較的低磁場において $R(B)$ が減少し, その後 10 T 程度まで一定値で推移した。これは BP ケチルラジカルと, フェニルチイルラジカルの g 値の差に起因する, ΔgM で説明できる [1]。さらに高磁場側ではもう一度 $R(B)$ が徐々に減少しているのがわかる。これは δg による緩和が磁場により促進した (RM) ためではないかと考えた[2]。なお, 今回の様に $R(B)$ の減少が二段階に観測されたのは初めてであった。

BP と PhSH を用いたときの 0 T 時の S-T 変換速度はおおよそ $1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ と見積もられ, 磁場下でスピン緩和の促進が観測される時, すなわち, 10 T 以上ではそれ以上の速度となっているといえる。2 電子系 ($j = A, B$)

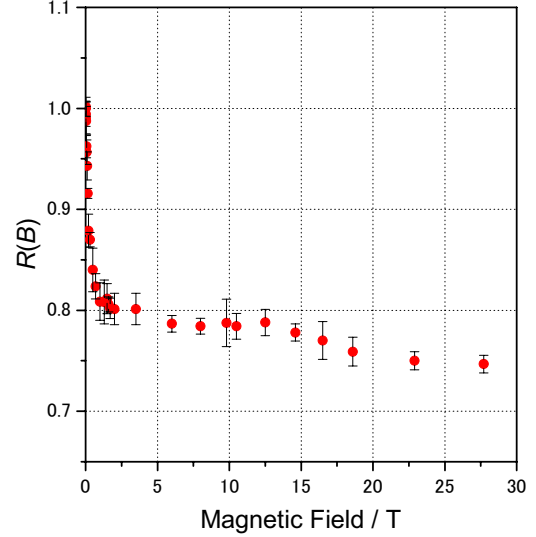


Figure 1, Magnetic field dependence of the relative yield of BP ketyl radical, $R(B) = Y(B)/Y(0 \text{ T})$, observed at 380 nm in TPMA TFSI.

での δg によるスピン緩和は eq. 1 で示され, 同時に考慮すべき, δHFC , 及び双極子 - 双極子相互作用 ($d-d$) によるスピン緩和速度は, それぞれ eq. 2, 3 である。これらより $T_{\pm 1} - T_0$ の緩和速度 (k_r ; eq. 4) と, $T_{\pm 1} - S$ の緩和速度 (k'_r ; eq. 5) を得る。

$$k_j^{\delta g} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{1}{30} \cdot \delta g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot B^2 \cdot \frac{2\tau_j}{1 + \omega_0^2 \tau_j^2} \quad (\text{eq. 1})$$

$$k_j^{\delta HFC} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{1}{30} \cdot \delta HFC^2 \cdot \frac{2\tau_j}{1 + \omega_0^2 \tau_j^2} \quad (\text{eq. 2})$$

$$k_{AB}^{d-d} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{1}{10} \cdot \frac{\mu_B^4 \cdot g_A^2 \cdot g_B^2}{r^6} \cdot \frac{3\tau_{AB}}{1 + \omega_0^2 \tau_{AB}^2} \quad (\text{eq. 3})$$

$$k_r = \sum_j k_j^{\delta HFC} + \sum_j k_j^{\delta g} + k_{AB}^{d-d} \quad (\text{eq. 4})$$

$$k'_r = \sum_j k_j^{\delta HFC} + \sum_j k_j^{\delta g} \quad (\text{eq. 5})$$

ここで, B , τ_j はそれぞれ磁場強度, 回転拡散速度を表す。また, g^j は各ラジカルの持つ等方的な g 値, r はラジカル間距離である。Figure 2 には, 回転拡散速度を変数としたときの, eq. 1-5 で算出される各スピン緩和速度 ($k_r + k'_r$) を示す。これより 10 T 以上の強磁場域で, $k_r + k'_r = 1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 以上で緩和するためには, 回転拡散速度が $\tau_c = 1 \times 10^{-12} - 1 \times 10^{-13} \text{ s}$ でなければならぬことがわかる。次に eq. 6 に粘性と回転拡散速度の関係式 (Stokes-Einstein eq.) を示す。

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT} \quad (\text{eq. 6})$$

ここで、 η と a はそれぞれ粘性と二つのラジカル間距離を表す。イオン液体のバルク粘性から見積もられる回転拡散速度はおよそ $\tau_c = 1 \times 10^{-10} - 1 \times 10^{-11}$ s で、これを eq (6)-(11) に当てはめると、 $k_r + k'_r = 1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 以下となり、以上から考察をすると、RM による MFE は見えないことになる。すなわち、RM が観測されるには 5 cP 前後の粘性であることが条件だと言える。

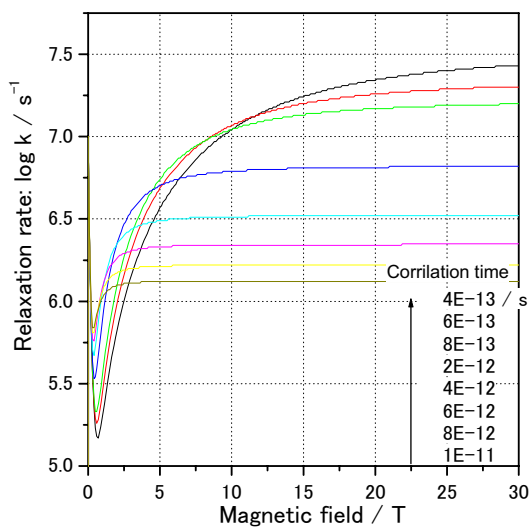


Figure 2, Calculated magnetic field dependence of the spin relaxation rates of $k_R + k_R'$, $k_{dd} + k_A^{\delta HFC} + k_B^{\delta HFC}$, $k_A^{\delta g} + k_B^{\delta g}$ for a model radical pair having the following parameters: $g_A = 2.0030$, $g_B = 2.0082$, $\delta\alpha_A / g\mu_B = 0.002$ T, $\delta\alpha_B / g\mu_B = 0.002$ T, $\delta g_A = 0.002$, $\delta g_B = 0.02$ s, and $r_{AB} = 1.0$ nm..

4. まとめ

以前より、5 cP 程度の粘性を持つ均一系溶媒 (アルコール) 中では、MFE 測定が行われ、 ΔgM による MFE が報告されていた。しかし、5 cP では、ラジカル対の拡散も速く ($1 \times 10^8 - 1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$), $k_r + k'_r = 1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 程度で起こる RM は全く観測されなかった。一方、イオン液体は、局所的に 5 cP 程度の部分があるものの、ケージによる拡散の抑制で、RM が観測されやすくなったと考えられる。同様の現象は、ミセル中でも観測されることが知られ、類似の構造をとることが予想できる。

References

- [1] M. Wakasa, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **121**, 9191 (1995).
- [2] A. Hamasaki, *et al. Mol. Phys.* **104**, 1765 (2006)

磁場印加中加熱による熱分解炭素の作製と磁性

Preparation of pyrolytic carbon by heating under magnetic field and its magnetic properties

埼玉大学 大学院 理工学研究科 神島 謙

Kenji Kamishima

Graduate School of Science and Engineering, Saitama University

物質・材料研究機構 高増 正

Tadashi Takamasu

National Institute for Materials Science

Abstract:

It was reported that pyrolysis products from pure organic materials showed ferromagnetism and had spontaneous magnetization even at room temperature. They are considered to be carbonaceous but not completely graphitized. Ovchinnikov et al. suggested that the ferromagnetic carbon had a new crystal structure - the mixture of carbon atoms with sp^2 and sp^3 bonds (intermediate graphite-diamond "IGD" structure). Whereas, Murata et al. reported that ferromagnetic amorphouslike carbon was prepared from hydrogen-rich starting materials. Therefore, different views were shown in the crystal structure of the ferromagnetic pyrolytic carbon, even though the sample preparation method was almost the same. The samples were prepared by direct pyrolysis of triethylamine. The chemical liquid was placed at an edge of a quartz tube and frozen at liquid nitrogen temperature. The quartz tube was evacuated and the center of the tube was heated to a desired temperature of about 900°C. When the central temperature became stable, the chemical was melt and introduced to the heating area. The chemical vapor pressure of about 1 bar and the heating temperature were kept for 30 minutes. After the pyrolysis, the tube was evacuated again and cooled down to room temperature. Pyrolysis carbonaceous product was obtained from the inside of the tube, using a nonmagnetic hard titanium-alloy (Ti-Al-V) rod. A ferromagnetic sample was magnetically separated from the product. Magnetization measurements were performed with a commercial SQUID magnetometer (Quantum Design MPMS). We have found that the spontaneous magnetization of pyrolytic carbon is increased by annealing at about 400°C under magnetic field, which suggests that magnetic properties can be changed if the magnetic field is applied during the pyrolysis. So, we constructed a new furnace, which can be put in a superconducting magnet. We have tried pyrolysis under magnetic field above 1 T by the use of this furnace.

Keywords: Pyrolytic carbon, Ferromagnetism, High magnetic field CVD

E-mail: kamisima@fms.saitama-u.ac.jp

1. はじめに

通常、炭素を主成分とした有機物質では結合性軌道に反対向きのスピンを持つ電子が2個入り、磁気モーメントが消失する。したがって、ほとんどの有機物質は磁性を示さない。しかし、近年、開殻不対電子を持つ有機物質で強磁性磁気秩序を示すものが見出され [1]、物質探索・研究が盛んに行われている。

その中には、室温でも強磁性を示す事例も報告されている。それらは、高圧下でポリマー化したフラーレン [2]、隕石に含まれる炭素 [3]、陽子線を照射した高配向グラファイト [4]、そして熱分解有機物 [5], [6] などである。これらに共通しているのは、有機物というよりはむしろ、無機炭素を基盤としていることである。

これらの事例のうち、我々は、室温で強磁性を示す熱分解有機物に着目し、有機物を 800°C~1000°C で熱分解する事により微量 (~mg) の強磁性炭素質試料が得られることを確認した。強磁性のものが生成するかどうかは、熱分解温度と原料有機物に依存する。熱分解温度が低過ぎてはそもそも熱分解せず、温度が高過ぎては過度のグラファイト化によりスピン源となる不対電子が再結合して磁性が消失していると考えられる。炭素原子の一部が窒素原子に置換されて不対電子が生成することを期待して、窒素を含む有機物 (トリエチ

ルアミン) を採用している。また、炭素に対する水素含有比率が高い原料ほど強磁性物質が生成しやすいと報告されており、我々のグループでもその傾向を確認している。この強磁性物質の X 線回折実験を大型放射光施設 SPring-8 にて行い、強磁性不純物 (鉄・鉄酸化物) の混入がないことを確認し、非磁性試料と強磁性試料の結晶構造に違いがあることを確認した [7]。しかし、結晶構造の特定までは至っていない。

この強磁性物質のキュリー温度を知るため、SQUID 磁束計を用いて 800 K まで磁化測定を行ったところ、550 K までは磁化が減少したが、それ以上の温度では 700 K までの範囲で温度上昇するとともに磁化が上昇した。印加磁場は 1 T で、磁化が十分に飽和する磁場である。測定終了後、室温で再度磁化を測定したところ、自発磁化が増大していることを見いだした。この測定は、試料を透明石英管中に真空封入した上で行ったものであり、試料が本質的に変化したものと考えられる。他の試料についても、石英管中に真空封入を行い、熱磁気曲線の磁化の極大に対応する温度付近 (400°C) で磁場中熱処理を行うことにより、室温での磁化が上昇することを確認した [8]。この効果は極めて再現性の高いものである。

このように、熱分解で得られた試料を磁場中熱処理することにより自発磁化が増大することから、最初の熱分解の段階で磁場を印加しておくことにより、強磁性試料の収率および磁化値が向上することが期待される。

2. 実験方法

内径φ150の超伝導磁石(図1)を利用し、その中に電気炉を設置した。電気炉は、管状炉の外に断熱真空層、さらにその外に冷却水ラインという3重構造の設計になっている(図2)。

炉内に石英反応管を設置し、真空排気、昇温、有機物の導入を行い、熱分解炭素のテスト作製を行った。

3. 実験結果と考察

トリエチルアミンを原料とし、磁場を印加しながら900℃で熱分解炭素を作製した。その結果、磁場を印加しない場合と比べて、磁化値が大きい強磁性試料が得られた。磁場の影響で、より強い強磁性結合が形成され、磁化値が向上したものと考えられる。

4. まとめ

磁場印加中熱分解の初期実験を行い、磁場印加効果を確認した。今後の課題として、電気炉が安定駆動していなかったために、詳細に作製条件を変えていけなかったことが挙げられる。今後、電気炉の改良を行い安定した温度制御を実現し、最適作製条件を探索してゆく予定である。

参考文献

- [1] M. Tamura et al., Chem. Phys. Lett. 186 (1991) 401.
- [2] T. L. Makarova et al., Nature 413 (2001) 716.
- [3] J. M. D. Coey et al., Nature 420 (2002) 156.
- [4] P. Esquinazi et al, Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 227201.
- [5] A. A. Ovchinnikov et al., Synth. Met., 27 (1988) B615.
- [6] K. Murata et al., Synth. Met. 44 (1991) 357; K. Murata et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1991) 1265; (1992) 567.
- [7] K. Kamishima et al., J. Magn. Magn. Mater. 310 (2007) e346.
- [8] 野田 朋樹 他, 日本応用磁気学会誌, 28 (2004) 335.

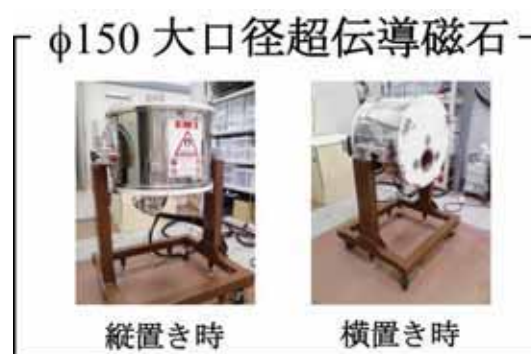


Fig.1 superconductive magnet

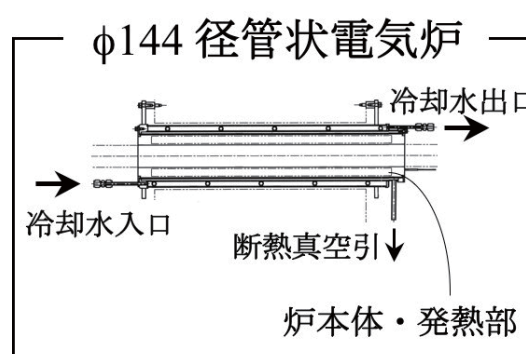


Fig.2 electric furnace

活性炭素繊維上の酸素吸着への磁場効果

Magnetic field effects on oxygen adsorption on an activated carbon fiber

信州大学理学部 葛西邦生, 飯山拓, 尾関寿美男
Kunio Kasai, Taku Iiyama, and Sumio Ozeki
Faculty of Science, Shinshu University
物質・材料研究機構 阿部晴雄
Haruo Abe
National Institute for Materials Science

Abstract:

The influence of magnetic fields on adsorption of paramagnetic O₂ on an activated carbon fiber was examined at 77K. The adsorption amount of O₂ decreased by applying the magnetic field of 25 T, which is referred to magnetodesorption. More experiments, however, must be carried out to confirm the high magnetic fields effect on oxygen adsorption.

Keywords: magnetodesorption, gas adsorption, activated carbon fiber, oxygen

E-mail: sozeki@shinshu-u.ac.jp

1. はじめに

様々な気体吸着系に磁場を印加すると吸着量に変化することがこれまでに明らかになっている。容量法を用いての活性炭素繊維への酸素吸着は、77 K において 8 T 以上の磁場を印加すると圧力が増加し吸着量が減少することがわかっている。しかし、容量法によって吸着量の磁場による変化を抽出しようとすると、系の圧力変化に伴う吸脱着が再び起こるので、圧力変化から正味の磁気吸着量を求めることはできなかった。本研究では、圧力一定における活性炭素繊維の酸素吸着への磁場による吸着量変化を明らかにするために、圧力を一定に保ったまま磁気吸着量を測定できる装置を開発し、磁気吸着量を検討した。

2. 実験方法

オールステンレス製の圧力フィードバック式吸着量測定装置を開発した。この装置は絶対圧力計で圧力を測り、圧力が一定になるように気体の導入流量と排出流量を制御する装置である(Fig. 1)。サンプルセルに吸着媒として活性炭素繊維 A10(比表面積 1510 m²/g、細孔径 0.82 nm)を詰め、油拡散ポンプで真空中に引きながら 383 K、<1 mPa,の条件で 3 時間加熱脱気を行った。サンプルセルは液体窒素に浸して 77Kに保ち、自動供給装置を用いてデュワービンの液体窒素の液面高さを一定に保った。その後サンプルセル部に酸素を導入して吸着平衡に達するまで待ち、25 T の磁場を印加して酸素流量の変化を観測した。

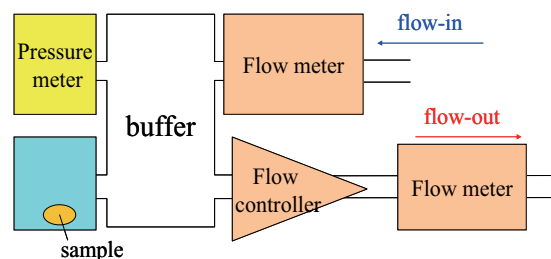


Figure 1 Pressure-feedback adsorption system

3. 結果と考察

77 K、 $P/P_0 = 0.50$ で酸素と吸着平衡にある活性炭素繊維に 25 T の磁場を印加したとき、排出流量が磁場印加によって増加した(Fig. 2)。導入流量と排出流量の差の積分によって求めた磁場印加による吸着量変化は、酸素が 25 T で脱着したことを示している。また、磁場を 25T に保持している間も排出流量が導入流量を上回る状態が続き、磁気脱着過程が遅い過程を含むことを示唆している。消磁を始めても 10 分程度は応答せず、遅れて排出流量が磁場強度の減少とともに減少し、磁場印加前の排出流量に戻った。これは磁気脱着が遅い過程のためにヒステリシスを伴うものの可逆過程であることを示唆している。

6T 以下の低磁場では導入流量と排出流量とが一致しており、今回の結果とは異なる。今回の定圧実験による磁気脱着量は 200 mg(O₂)/g(活性炭素繊維 A10)を越えており、6T での値 10 mg(O₂)/g(活性炭素繊維 A10)に比べて極めて大きい。強磁場の流量計への影響などを含めて、今後の検討が必要である。

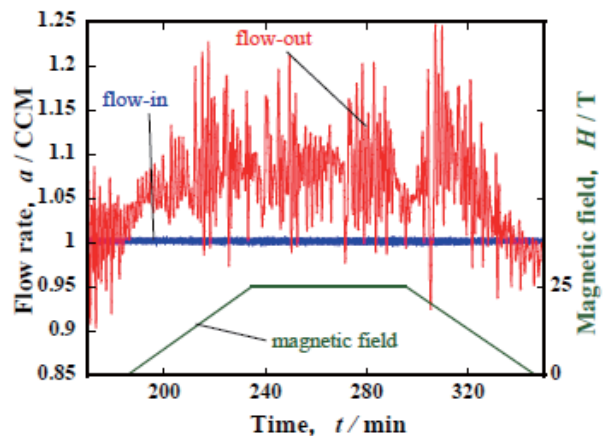


Figure 2. Flow rate changes by applying a 25 T magnetic field to a oxygen / activated carbon fiber adsorption system using pressure-feedback adsorption system at 77 K and $P/P_0 = 0.50$.

4. まとめ

新しい定圧吸着量測定装置を開発し、活性炭素繊維上の 77 K での酸素吸着への磁場効果を 25 T の磁場で検討し、磁場印加によって吸着量が減少することを見出したが、装置への磁場影響などのために、結論には至らなかった。

鉄系合金におけるベイナイト変態に及ぼす強磁場の影響

Effects of a high magnetic field on bainitic transformation in Fe-based alloys

物質・材料研究機構 大塚秀幸

Hideyuki Ohtsuka

National Institute for Material Science

Abstract:

Effects of magnetic fields on transformation temperature, transformation behavior and transformed structure have been investigated for bainitic transformation in an Fe-3.6Ni-1.45Cr-0.5C alloy. Bainitic transformation behavior is accelerated by the applied magnetic field. Elongated and aligned structures were observed for austenite to ferrite transformation in an Fe-0.4C alloy, but no elongation or alignment of transformed structure has been observed for transformation to bainite. The crystal orientation was measured by EBSD method, but no alignment of crystal orientation was observed.

Keywords: transformation temperature, transformation behavior, transformed structure

E-mail: ohtsuka.hideyuki@nims.go.jp

1. はじめに

近年鋼における相変態に及ぼす磁場の影響についての研究が盛んになってきた[1-3]。しかしながらベイナイト変態に及ぼす磁場の影響についてはまだ研究が少ない。ベイナイトは実用的にもまた学問的にも重要な組織であるがその変態の複雑さのために未知の部分が多い変態である。我々はこれまでにベイナイト変態温度が磁場印加により上昇することを明らかにした。本研究ではベイナイト変態について変態挙動及び変態組織や結晶方位に及ぼす磁場の影響について調べた。

2. 実験方法

ベイナイト変態の研究には Fe-3.6Ni-1.45Cr-0.5C (mass%)を用いた。磁場はヘリウムフリー超伝導マグネットを用いて印加した。1150°Cで15分間オーステナイト化後 360~530°Cの種々の温度で60分まで等温保持したのち組織観察した。組織は3%ナイタルで腐食後光学顕微鏡により観察した。また結晶方位はEBSDにより測定した。

3. 実験結果と考察

Fig.1は変態挙動に及ぼす磁場の影響を示す。いずれも360°Cで5分間等温保持した試料で(a)は無磁場、(b)は10Tの磁場中で変態させた。10Tを印加した場合、ベイナイトの変態量は無磁場の場合よりはるかに多く、磁場印加により変態挙動が促進されたことが分かる。これにより、鉄鋼材料における相変態、フェライト、パーライト、ベイナイト変態はいずれも磁場印加により促進されることが分かった。変態組織はFe-C合金におけるフェライト変態の場合と異なり、磁場による伸長・配向は見られなかった。ベイナイトの結晶方位に及ぼす磁場の影響を Fig.2 に示す。方位測定はEBSD測定により行い、図は{001}逆極点図を示す。一つのオ

ーステナイト粒内では色々な結晶方位のベイナイトが観察され、磁場による結晶方位の配向は見られないことが分かる。

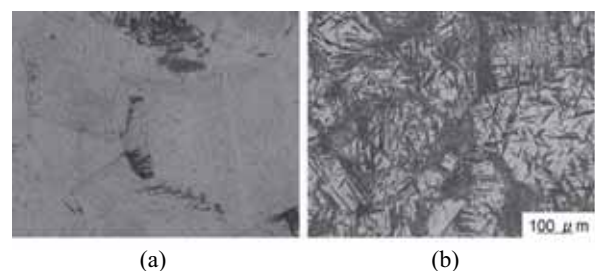


Fig.1 Effects of magnetic fields on transformation behavior in an Fe-3.6Ni-1.45Cr-0.5C alloy.

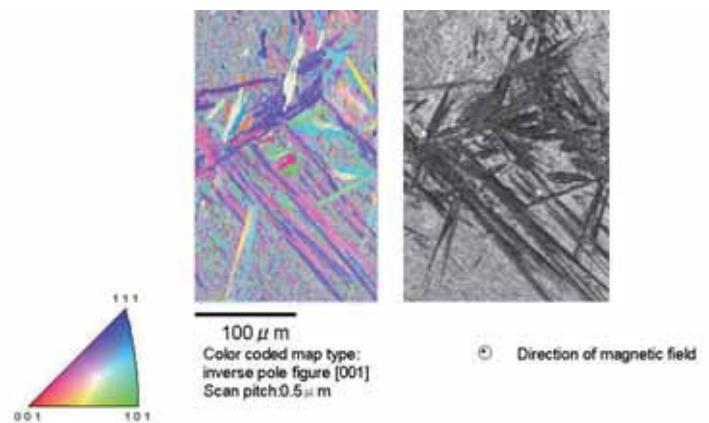


Fig.2 Effects of a magnetic field of 10T on the crystal orientation of bainite.

4. まとめ

Fe-3.6Ni-1.45Cr-0.5C を用いてベイナイト変態挙動と結晶方位に及ぼす磁場の影響について調べた。変態挙動は磁場印加により促進される。変態組織はFe-C におけるフェライト変態と異なり、磁場による伸長・配向は見られない。また、結晶方位の配向も見られない。

参考文献

- [1]H. Ohtsuka, Ya Xu and H. Wada: Mater. Trans. JIM 41 (2000) 907-910.
- [2]Shimotomai, M and Maruta, M: Scripta mater., 42 (2000) 499-503.
- [3]H.Ohtsuka: Materials Science and Engineering, A438(2006), 136-139.

Cu 母相中の fccFe-Co 粒子の形状変化に及ぼす外部磁場効果

Effects of Magnetic Field on Shape Evolution of fcc Fe-Co particles in a Cu Matrix

東京工業大学 大学院総合理工学研究科 菅野 千晴、尾中 晋、加藤 雅治、藤居 俊之

Chiharu Kanno, Susumu Onaka, Masaharu Kato and Toshiyuki Fujii

Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

物質・材料研究機構 大塚 秀幸

Hideyuki Ohtsuka

National Institute for Materials Science

Abstract:

The effects of magnetic field on the shape evolution of ferromagnetic fcc Fe-Co particles in Cu-0.83at%Fe-1.37at%Co alloy single crystals have been examined by the magnetic anisotropy measurement. The Cu-Fe-Co single crystals were aged at 993K for 2h to 24h under the magnetic field of 10T parallel to either the [001] or [011] direction. The magnetic anisotropy was examined by measuring magnetic torque around the (100) plane. It is found that the fcc Fe-Co particles are elongated in the direction parallel to the magnetic field. Furthermore, the elongation along [001] is more remarkable than that along [011]. The results can be explained quantitatively by considering the minimization of the sum of the interface energy, elastic strain energy and magnetostatic energy of spheroidal particles.

Keywords: Aging; Precipitation; Magnetic anisotropy; Total energy calculations; Shape evolution

E-mail: kanno.c.aa@m.titech.ac.jp (C. Kanno)

1. はじめに

一般に、強磁性体の静磁エネルギーは、その形状がより長く伸びたほうが小さくなる。このような磁性体の性質に着目して、強磁性体粒子の形状に及ぼす外部磁場効果を調べた研究が行われてきた[1]。一方、強磁性体の形状に及ぼす外部磁場効果を調べた研究によれば、形状変化が最も顕著に現れる温度はキュリー温度 T_c 近傍であることが知られている[2]。そこで、本研究では Cu-Fe-Co 合金を用いて、Cu 母相内の強磁性 fccFe-Co 粒子の形状に及ぼす外部磁場効果を T_c 近傍での磁場中時効により明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

本研究では、Cu-0.83at%Fe-1.37at%Co 合金を供試材として用いた。(100)板面を持つ合金単結晶を作製し、10T の強磁場を[001]方向、または[011]方向に印加しながら、 T_c 直上の温度である 993K で 2h から 24h の磁場中時効を行った。また、無磁場の状態で同じ温度 993K で種々の時間、時効を行った。時効後、磁気異方性測定により磁気トルク曲線を得た。得られた磁気トルク曲線を磁気異方性に基づく理論解析をすることにより fccFe-Co 粒子の形状変化を調べた。

3. 結果と考察

Fig.1 に 993K、2h~24h、10T、磁場印加方向[001]方向の条件で磁場中時効を行った試料の実験磁気トルク曲線を、Fig.2 に 993K、2h~16h、10T、磁場印加方向[011]方向の条件で磁場中時効を行った試料の実験磁気トルク曲線を示した。また、無磁場の条件で 993K、2h 時効した試料の実験磁気トルク曲線も合わせて示した。

磁場中時効した試料の実験磁気トルク曲線が無磁場の条件で時効した試料の実験磁気トルク曲線とは明らかに異なることがわかる。また、磁場中時効した試料の実験磁気トルク曲線が磁場印加方向に伸長した粒子の理

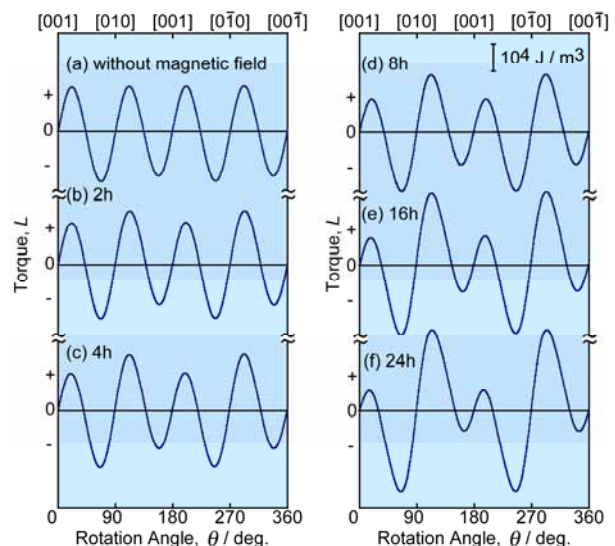


Fig. 1 Magnetic torque curves of specimens aged at 993K for (a) 2h without magnetic field, (b) 2h, (c) 4h, (d) 8h, (e) 16h and (f) 24h under the magnetic field of 10T parallel to the [001] direction.

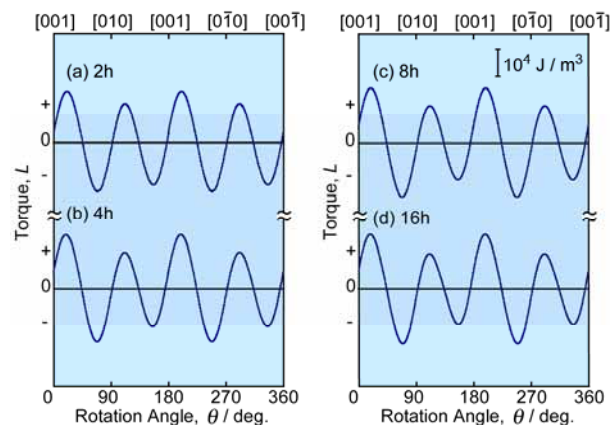


Fig. 2 Magnetic torque curves of specimens aged at 993K for (a) 2h, (b) 4h, (c) 8h and (d) 16h under the magnetic field of 10T parallel to the [011] direction.

論磁気トルク曲線により再現できることから、粒子は磁場中時効により磁場印加方向に伸長することがわかる。

磁場中時効により Cu 母相中に析出する fccFe-Co 粒子には静磁エネルギー、弾性ひずみエネルギー、界面エネルギーが存在すると考え、体積一定のもとで球状から軸比 m の回転楕円体に変化する時の全エネルギー変化を計算し、形状変化を考察した。ただし、対象とする析出粒子として、等方的な界面エネルギーを持ち、弾性定数が Cu 母相に等しく異方性がある場合を考えた。Fig.3 に粒子半径 20nm の球状粒子が [001] 方向に伸長した回転楕円体状へと変化したときの全エネルギー変化、また、Fig.4 には [011] 方向に伸長した場合の全エネルギー変化を示す。粒子が球状から回転楕円体に変化するにつれて全エネルギーが減少し、[001] 方向に伸長する場合、 $m_{\min}=1.0069$ で、また、[011] 方向に伸長する場合には、 $m_{\min}=1.0036$ で全エネルギーが最小となることがわかる。粒子形状は、このように全エネルギーが最小値をとる軸比 m_{\min} で安定になると推測できる。また、本研究で見られた磁場印加による形状変化は、静磁エネルギーを減少させるように起きる現象であると理解でき、常に有限の m でエネルギーの最小値が現れることは、界面エネルギーが抑制項として働き伸長を止めることを意味している。

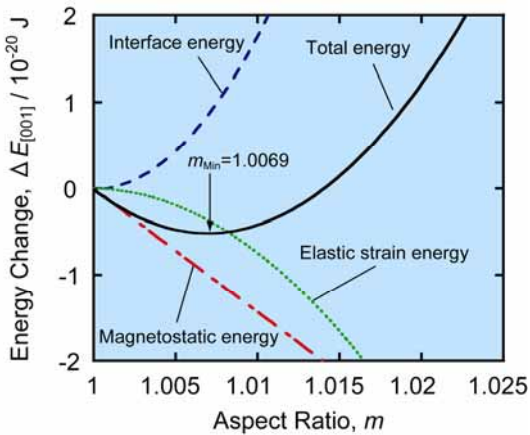


Fig. 3 Total energy change of an fcc Fe-Co particle with radius 20 nm elongated to the [001] direction.

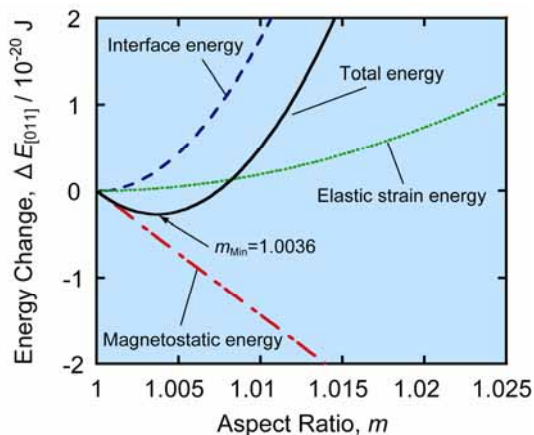


Fig. 4 Total energy change of an fcc Fe-Co particle with radius 20 nm elongated to the [011] direction.

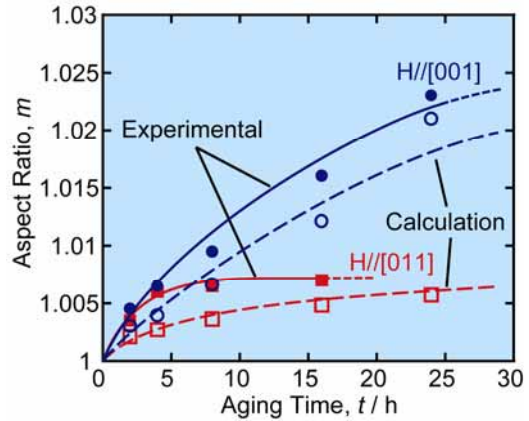


Fig. 5 Calculated aspect ratio to give the total energy minimum value with respect to the aging time.

粒子の全エネルギーが最小値をとる軸比の時効時間に対する変化を、実験磁気トルク曲線を最も良く再現する理論磁気トルク曲線から導出した粒子の軸比変化と合わせて Fig.5 に示す。実験結果から得られた軸比の値とエネルギー評価により得られた軸比の値が定量的に良く一致していることがわかる。さらに[001]、[011]磁場印加方向ともに時効時間が長くなるにつれて軸比が増加することがわかる。また、[001]方向に伸びた粒子の軸比の方が[011]方向へ伸びた粒子のそれより大きくなることもわかる。全エネルギーの中で粒子の伸長方向依存を示す項は弾性定数の異方性を考慮した弾性ひずみエネルギーであることから、Fig.5 で[001]磁場印加の方が[011]印加より軸比が大きくなった理由は、弾性異方性の寄与によるものであるといえる。

4. まとめ

本研究では Cu-0.83at%Fe-1.37at%Co 単結晶を用いて、 T_c 直上で磁場中時効を行った。磁気異方性の観点から fccFe-Co 粒子の形状に及ぼす外部磁場効果を調査し、その結果以下の結論を得た。

- (1) 磁場中時効を行うと、析出する fccFe-Co 粒子は磁場印加方向に伸長する。
- (2) 磁場中時効による粒子形状変化には磁場印加方向依存性が存在する。
- (3) (1)の結論は静磁エネルギーの減少から、(2)の結論は、弾性異方性を考慮した弾性ひずみエネルギーが粒子の伸長方向に依存して異なることから説明できる。

謝辞

本研究の一部は日本学術振興会科学研究費補助金、基盤研究(C)(19560697)によったことを記し、謝意を表します。

参考文献

- [1] T. Fujii, T. Ono and M. Kato, J. Jpn. Inst. Met., 61 (1997) 267-273.
- [2] J. W. Cahn, J. Appl. Phys., 34 (1963) 3581-3586.

強磁場による異方性シートの開発

Development of anisotropic sheet in high magnetic field

ポリマテック株式会社 今野英明、下山直之、木村亨、四宮理博
Hideaki KONNO, Naoyuki SHIMOYAMA, Tohru KIMURA and Masahiro SHINOMIYA
R&D center, Polymatech co., ltd.

物質・材料研究機構 松本真治、木吉 司
Shinji MATSUMOTO and Tsukasa KIYOSHI
National Institute for Materials Science

Abstract:

Anisotropic conductive sheets have been produced by arranging conductive particles in liquid polymer film using a permanent magnet and an electromagnet. In this study, anisotropic conductive sheets of various thickness were formed in liquid polymer films with various viscosities using a superconducting magnet. The relationship between applied thickness and viscosity was evaluated from the electric resistance and the microscope images of the anisotropic conductive sheets.

Keywords: Anisotropic conductive sheet, magnetic processing, superconducting magnet.

E-mail: h_konno@rd.polymatech.co.jp

1. はじめに

液状ゴム中に強磁性粒子を分散させた混合液に磁場を印加して、任意の一方方向に導電性粒子を配向させた異方性導電シートが実用化されている。これら液状ゴムには、用途に適した材料を選定することが必要になっているが、従来使用されてきた磁石では磁気力が低く、粒子配列が可能な粘度が制限されるため、液状ゴムの種類が限定されていた。

これまでの実験より、様々な粘度を有する液状ゴムを使用して印加磁場と導電粒子の配列の関係を調査した結果、印加磁場が強いほど電気抵抗値を下げる効果があることが分かっている。本年度は、様々な粘度の液状ゴム中に分散させた導電粒子に、強磁場(3 テスラ)を印加しながら厚みを変化させたシートを作製し、導電性粒子の配列状態と厚みの関係について顕微鏡観察および電気抵抗結果から評価した。

2. 実験方法

2.1 金型構造

使用した金型の模式図を Fig.1 に示す。この金型は強磁性体の柱が、非磁性体である金属板の厚み方向に並んでいる。また、Fig.1 に示したように、上下の金属板に埋めこまれた強磁性体の柱は、各々対向するように設置されており、上下の金属板は接しないように任意の厚みのスペーサーを挟持している。

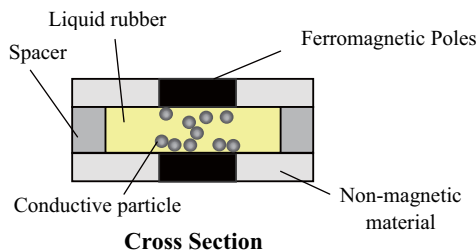


Fig.1 Schematic drawing of the anisotropic conductive sheet-forming mold .

2.2 導電性粒子の配列

各種粘度を有する液状ゴム(粘度 : 18~50 Pa・s)に導電性微粒子を分散させた液状組成物を調製した。この液状組成物を Fig.1 に示したそれぞれスペーサー厚みの異なる金型(0.5mm~1.5mm)に注型し、この金型を Fig.2 に示した超電導マグネットの側面から磁場中心までスライドさせ、加熱プレス成形装置により加圧(5ton)しながら加熱(150℃)し、液状ゴムを硬化させた。試料作製時の印加磁場は、3.0 テスラである。加熱終了後、金型を磁場からスライドさせて取り出し異方性導電シートを得た。同様の方法でさらに厚い異方導電シート(4mm)を作製した。

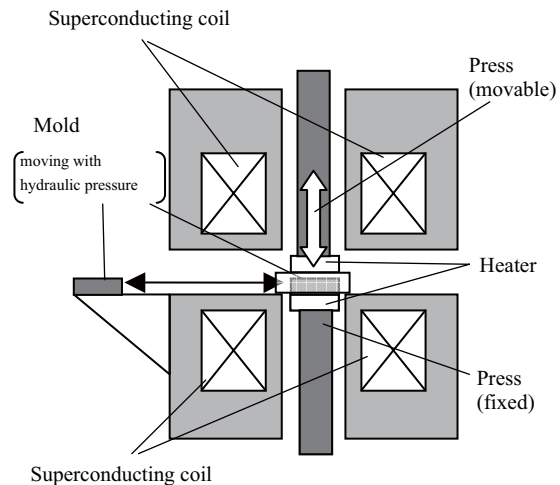


Fig. 2 Schematic drawing of the sheet-forming machine.

2.3 異方性導電シートの評価

得られた異方性導電シートの導電性微粒子の配列状態をシートの上および断面から光学顕微鏡で観察した。さらに各印加磁場で作製した異方性シートについて各ピン毎(同じ作製条件毎に 36 ピン測定)に電気抵抗を測定しその平均値を求めた。

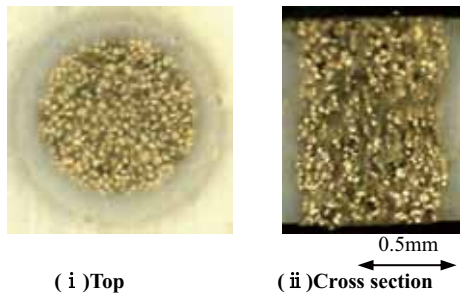


Fig. 3 Typical photomicrography of produced anisotropy conductive sheet.

3. 実験結果と考察

3.1 導電性粒子の配列観察

作製した異方性導電シート(印加磁場 3 テスラ、液状ゴム粘度 18Pa·s)の上面および断面を光学顕微鏡で観察した結果を Fig.3 に示す。

Fig.3(ii)によれば、導電性微粒子は Fig.1(i)に示した上下金型の強磁性体部を繋ぐように凝集していた。さらに Fig.3(i)に示した上面観察によると、凝集部の直径は金型の強磁性体部とほぼ同一であった。

3.2 磁場印加異方性シートの電気抵抗評価

3.2.1 樹脂粘度と電気抵抗の関係

(1)厚み違いの影響①(厚さ 0.5~1.5mmt)

粘度の異なる液状ゴム(18Pa·s~50Pa·s)を用いて、厚み違いで作製した異方性導電シートの電気抵抗を測定し、粘度と厚みの関係について調査した。結果を Fig.4 に示す。さらに測定した電気抵抗値の誤差範囲(最大値・最小値)をエラーバーで示した。

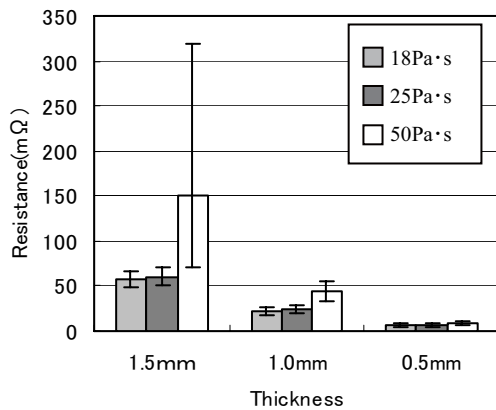


Fig.4 The electric resistance of the sheet produced from liquid rubber with each viscosity in each thickness.

Fig.4によれば、厚みが薄い(0.5mmt)シートでは、使用した液状ゴムの粘度の違いによる電気抵抗値の差は見られなかったが、シート厚みが 1.0mmt 以上になると、50Pa·sの液状ゴムを使用した異方導電シートの電気抵抗値は、18Pa·sと25Pa·sの液状ゴムを使用した場合と比較して高くなった。さらに、1.5mmtになるとその差は顕著となった。また、同じ粘度条件で作製した異方性導電シートにおいて、各ピン毎の電気抵抗のバラツキを比較すると、粘度の高い液状ゴム(50Pa·s)

を使用した時において、厚みのあるシートを作製するとそのバラツキは大きくなった。

各液状ゴム粘度(18Pa·s、25Pa·s、50Pa·s)で作製した異方導電シートの、配列状態を調査するため、各シート(厚み 1.5mmt)の断面を観察した。その結果を Fig.6 に示す。

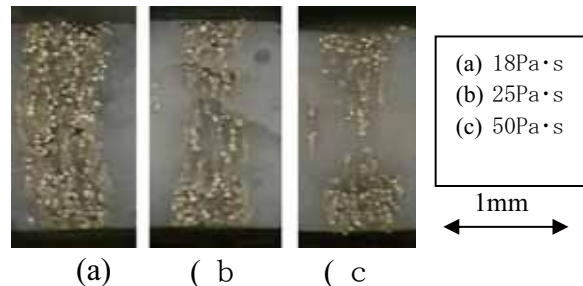


Fig.5 Typical photomicrography of cross section of produced anisotropy conductive sheet from liquid rubber with each viscosity.

Fig.5の断面観察像によれば、液状ゴムの粘度が高くなると、導電部の中央部を形成している導電粒子の配列が乱れていることがわかる。特に液状ゴム粘度 50Pa·sで作製した異方導電シートは、その断面から導電部の上下部に粒子が集中し、中央部に粒子がほとんど無いことが分かる。

(2)厚み違いの影響②(厚さ 4.0 mmt)

シートが極端に厚いシート(4.0mmt)では、50Pa·sの液状ゴムを使用したものは、Fig.6の断面観察像からわかるように、中央部の粒子は磁場で制御されなかった。また、液状ゴムの粘度 18Pa·sと25Pa·sを使用した異方導電シートは、異方性導電シートの厚みが 1.5mmt以下では、電気抵抗値の差が見られなかったが、シート厚みが 4.0mmtになると、電気抵抗値に大きな差が見られ、導電粒子の配列状態も大きく異なった。

以上の結果から、作製する異方性導電シートの厚みにより、選択する液状ゴムの粘度に制限があることが分かった。

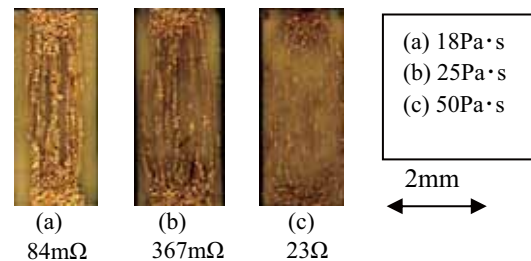


Fig.6 Typical photomicrography of cross section of produced anisotropy conductive sheet from liquid rubber with each viscosity.

4. まとめ

各粘度を有する液状ゴムを用いて導電性微粒子を配列させた異方性シートを作製し、抵抗値を比較評価することで、厚みと粘度との関係性を見出した。

ヘリカルシリカの磁場による構造制御

Structural Control of Helical Silicas due to Magnetic Fields

信州大学理学部 久保田佳那、尾関寿美男

Kana Kubota and Sumio Ozeki
Faculty of Science, Shinshu University
物質・材料研究機構 阿部晴雄
Haruo Abe

National Institute for Materials Science

Abstract:

The alignment and deformation of micelles and vesicles due to high magnetic fields are generally observed, which result in the negative magnetic-anisotropy of a long alkyl chain. Since the template for helical silicas contains sodium dodecyl sulfate, the template should be aligned by magnetic fields. Therefore, helical silicas also can be controlled by high, steady magnetic fields. The helical silica hybrids prepared under magnetic fields were examined with X-ray diffraction and scanning electron microscopy. High magnetic fields promoted the growth of helical rods.

Keywords: high magnetic field, helical silica, mesoporous silica, template

E-mail: sozeki@shinshu-u.ac.jp

1. はじめに

均一なメソ孔を有するメソポーラスシリカは、吸着や分離、触媒などの分野で注目を集めており、最近では、螺旋状、ファイバー状、球状などの様々な形状のメソポーラスシリカの合成と、それらの構造や機能が検討されている。中でも螺旋状のメソポーラス物質は、固体触媒や不斉合成、光学分割などへの応用が期待されるため、巻き方向やピッチや多重度などの制御が重要となる。メソポーラスシリカは、界面活性剤の分子集合体であるミセルを鋳型として作られる多孔性のシリカで、界面活性剤とシリケートとのハイブリッド前駆体から調製される。脂質分子中の長鎖アルキル基が反磁性磁化率の異方性をもつために均一磁場中で磁気トルクを受けて脂質分子が磁場の方向に対して垂直に整列する傾向にあるために、ミセルは磁場中で変形や配向を起こすことを示した。したがって、磁場によって螺旋状シリカハイブリッドの構造を制御できると期待される。これまでに超電導磁石を用いて実験を行い、6 T の磁場によって長く成長したヘリカルロッドの生成が確認されると同時に、ヘリカルロッドの成長方向が制御可能であることを確認した (Figure 1)。そこで、より効果的にメソポーラスシリカを配向成長させることを期待して、今回、15 T までの強磁場中で螺旋状シリカハイブリッドを合成した。

2. 実験方法

ヘリカルメソポーラスシリカハイブリッドは鋳型にドデシル硫酸ナトリウム(SDS)、骨格成分にテトラエチルオルトシリケート(TEOS)、共構造体に塩化トリメチルオキシシリルプロピル-N,N,N-トリメチルアンモニ

ウム(TMAPS)を用い、ゾルゲル法で調製した。pH を調節した SDS 水溶液に TEOS、TMAPS を加え攪拌した後、25°C で 1 h、磁場($H \leq 20$ T) 中に静置し、35°C で 21 h 静置した。また、ヘリカルシリカ膜はヘリカルシリカ前駆体溶液を 25°C に保ったハイブリッドマグネットのボア中で印加磁場に対し垂直になるように固定したガラス板に滴下し、磁場中で蒸発乾燥させて成膜を行った。得られた膜は焼成することなく、X 線回折測定により構造解析を、走査型電子顕微鏡で構造観察を行った。

3. 実験結果と考察

Figure 2 にはゼロ磁場 (a) および 15 T 磁場中 (b) で合成したヘリカルシリカを示す。ゼロ磁場で合成したヘリカルシリカは長さが 0.5~2 μm のロッドであった。一方、15 T の磁場中で合成したときには、無磁場下と比較して長い、3 μm 以上のヘリカルシリカが多く確認され、さらに円盤状の粒子も多数観察できた。ヘリカルシリカの成長過程で磁場がヘリカルロッドを配向させ、螺旋の成長を促進したと考えられる。しかし、ゼロ磁場、15T 磁場下のいずれの条件で成長させたヘリカルシリカも、XRD パターンに差はなく、 $2\theta = 2.2$ および 4.1° 付近にヘキサゴナル構造の (100), (110) 面に由来するピークを観測した。

今回採用した調製方法は溶液中で沈殿させる方法なので、磁場の印加方向と成長 (構造変化) 方向との関係の情報が失われているので、今後、この点を改善しなければならない。ヘリカルシリカ薄膜の調製を試みたが結果を得るには至っていない。

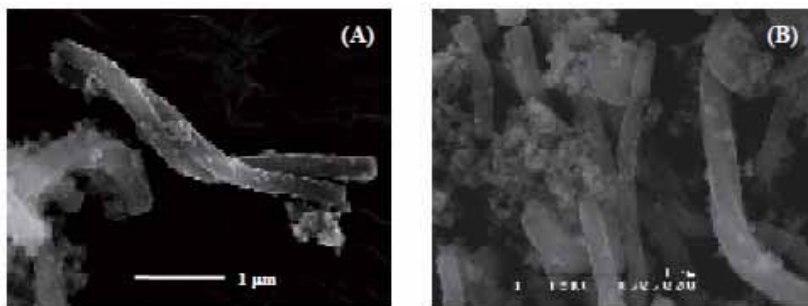


Fig.1 SEM images of helical silica hybrids prepared at zero (A) and 6 T fields (B).

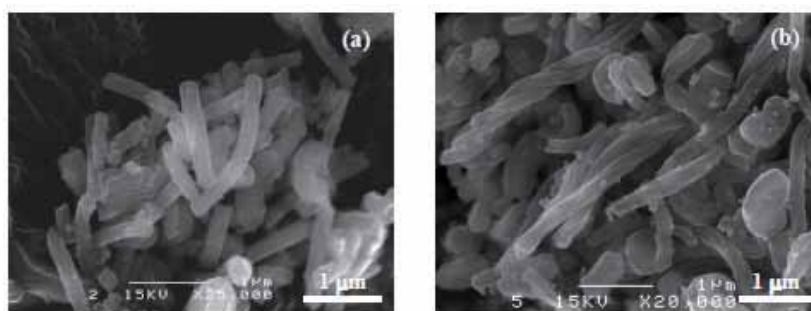


Fig.2 SEM images of helical silica hybrids prepared at zero (a) and 15 T fields (b).

4. まとめ

低磁場印加によって観察されたヘリカルロッドの成長促進は、15Tの強磁場においても観察された。また、強磁場ほど配向する兆候を得たが、確証を得るには至らなかった。磁場の印加方向に対してヘリカルシリカがどう成長しているかを観察するために磁場の印加方向を記憶できる薄膜を調製したが、メソポーラスシリカを得るには至らなかった。

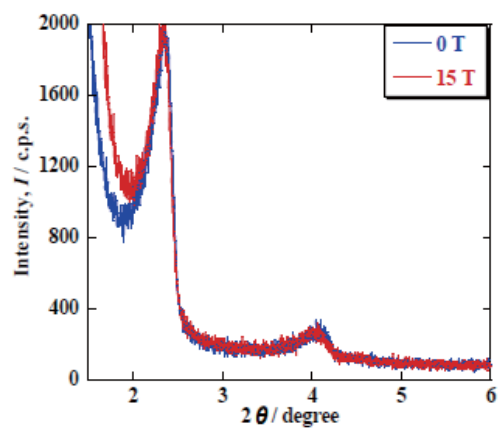


Fig.3 XRD patterns of helical silicas as synthesized under zero field and 15 T.

鉛汚染土のフェライト処理による不溶化効果と磁気分離の適用

Ferrite-Induced Immobilization of Pb-Contaminated Soil and Application of Magnetic Separation

九州大学大学院工学研究院 大嶺 聖, 落合英俊

Kiyoshi Omine, Hidetoshi Ochiai

Graduate School of Engineering, Kyushu University

九州大学大学院工学府建設システム工学専攻 田尻雄大

Yuta Tajiri

Graduate School of Engineering, Kyushu University

物質・材料研究機構 廣田憲之, 岡田秀彦

Noriyuki Hirota, Hidehiko Okada

National Institute for Materials Science

Abstract:

The ferritization method is applied to Pb-contaminated soil. In order to confirm the immobilization effect by ferritization, artificial Pb-contaminated soil was prepared and batch tests were performed. From the test results, it was confirmed that the insoluble effect of the ferritization-treated soil for Pb-contaminated soil is much higher over a wide range of pH levels. Furthermore, the superconducting magnetic separation was applied to ferritization-treated soil with magnetite. It is suggested that the combination of ferritization treatment and magnetic separation may be one of the techniques for the remediation of contaminated soil containing heavy metals.

Keywords: Ferrite, contaminated soil, immobilization, magnetic separation

E-mail: oomine@civil.kyushu-u.ac.jp

1. はじめに

現在、重金属汚染土を浄化または不溶化させるための様々な技術が開発されている。フェライト法は主に重金属を含む排水の処理に用いられ、鉄が有する共沈作用によって水溶液中の重金属イオンをスピネル結晶内に取り込みながら沈殿させる手法である。フェライトの特長として、多種の重金属イオンを同一の過程により一括して処理できる、重金属はフェライト結晶内に取り込まれ化学的に安定である、フェライトは強磁性を示し磁気分離によって容易に除去できるといったことが挙げられる。

本研究では重金属を含む排水の処理等に広く用いられているフェライト法に着目し、重金属汚染土への適用を提案している。これにより本研究ではフェライトの持つ特性より不溶化効果、さらに磁気分離による浄化効果の二点から重金属汚染土にアプローチできると考えている。またフェライト化の手法として一般的に用いられている加熱・酸化を必要とする酸化法ではなくこれらの過程を必要としない共沈法によるフェライト化を用いることで、より簡便な処理が可能であると考える。今回はフェライト法を鉛による模擬汚染土に適用した場合の不溶化効果、さらに超伝導マグネットを用いた磁気分離による浄化効果について報告する。

2. 実験方法

(1) 不溶化効果

実験ではカオリン粘土に鉛溶液を加え鉛の含有量を

300mg/kg-drysoil とし、pH5.82 としたものを模擬汚染土とした。さらに図-1 に示す通り、第一・第二硫酸鉄により II 価と III 価の鉄イオンを模擬汚染土に添加した後に水酸化ナトリウムでアルカリ化を行う共沈法によってフェライト処理を施したものをフェライト処理土とした。なお今回の実験においては鉄と鉛の mol 比が 80 となるように硫酸第一・第二鉄を添加した。

さらに模擬汚染土にフェライト処理土と同量の鉄を用いて別に生成したマグネタイトを添加したものをマグネタイト混合土とした。これらの試料は環境庁告示第 46 号に準じてバッチ試験を行い、溶出特性については溶媒の pH を塩酸・水酸化ナトリウム水溶液を用いて変化させ各試料の溶出特性を評価する。

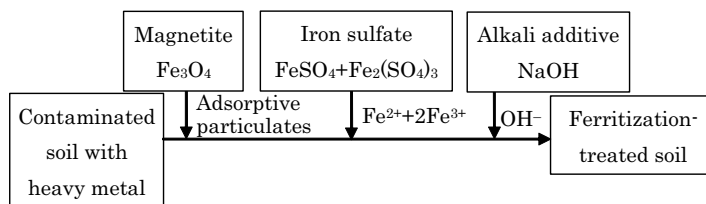


Fig. 1 Process of ferritization treatment by the coprecipitation method and by using adsorptive particulates

Table 1 Test condition of magnetic separation

試料名	鉛含有量 (mg/kg-drysoil)	含水比 (%)	鉛:鉄(マグネタイト):鉄(フェライト) [mol比]
case-1	1000	5285	1:80:0(マグネタイト混合土)
case-2	1000	5323	1:60:20(マグネタイト混合土+フェライト処理土)
case-3	1000	3353	1:40:40(マグネタイト混合土+フェライト処理土)
case-4	1000	4631	1:0:80(フェライト処理土)

(2) 磁気分離

模擬汚染土(鉛の含有量 1000mg/kg-drysoil)に鉛と鉄の mol 比が 80 となるようにマグネタイトを添加したものを case-1 とする。模擬汚染土に鉛と鉄の mol 比が 20 となるようにマグネタイトを添加し、その後鉛と鉄の mol 比が 60 となるように第一・第二硫酸鉄を添加し、先の実験と同様に共沈法によってフェライト化したものを case-2 とする。同様に表-1 に示すように試料を作製した。つまり case-1 はマグネタイト混合土で case-4 はフェライト処理土である。各試料は懸濁状にし、図-2 に示すような磁気分離装置によって磁気分離を行う。

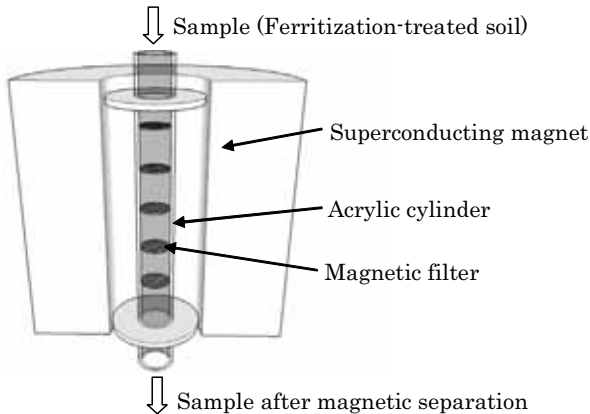


Fig. 2 Schematic diagram of superconducting magnet apparatus

3. 実験結果と考察

図-3 に溶出試験結果を示す。鉛は両性金属であるため酸性域で溶出し中性域に近づくにつれ析出し、溶出量が低減するがアルカリ域で再溶出する。マグネタイト処理土は環境基準値(0.01mg/l)を満足しなかったが、全ての領域において未処理土より溶出量が低減された。これはマグネタイトが鉄粉と同様に重金属を吸着するいわゆる凝集剤の役割をしたためと考えられる。さらにフェライト処理土はマグネタイト処理土よりもすべての領域において溶出量は低減されており、中性域においては環境基準値を下回る結果となった。これより鉛がスピネルフェライト結晶内にとりこまれ、安定な形態となりこのような溶出特性を示したものと考えられる。

図-4 に磁気分離後の各試料の鉛の含有量を示す。これより case-1~case-3 においては環境基準値を下回るほどの浄化効果が見られた。特に case-1 においては 99% 近くの鉛を除去することができた。これは土中に添加したマグネタイトが鉛を吸着し、そのままフィルタに捕捉されたためである。また case-4 においても環境基準値は満たさなかったが 70% の鉛を除去でき、フェライト処理・マグネタイト添加により効果的に鉛を浄化が可能であることを確認した。

4. まとめ

今回はフェライト処理土・マグネタイト混合土の不溶化特性及び磁気分離による浄化実験について報告を行った。不溶化特性についてはフェライト処理土、マグネタイト混合土ともに不溶化効果が得られることを確認したが不溶化技術としてはフェライト処理土のほうが優れた結果を示した。また超伝導マグネットを用いた磁気分離実験において土中でフェライト化を行ったフェライト処理土は 70% 程度の鉛を浄化することができた。さらにマグネタイトを添加することにより浄化効果が高まること示された。しかしながらフェライト化の過程においてフェライトが土粒子まで吸着していると考えられ、フェライト処理だけでの浄化の効率を高めるにはこのフェライトと土粒子の吸着を防ぐ必要がある。

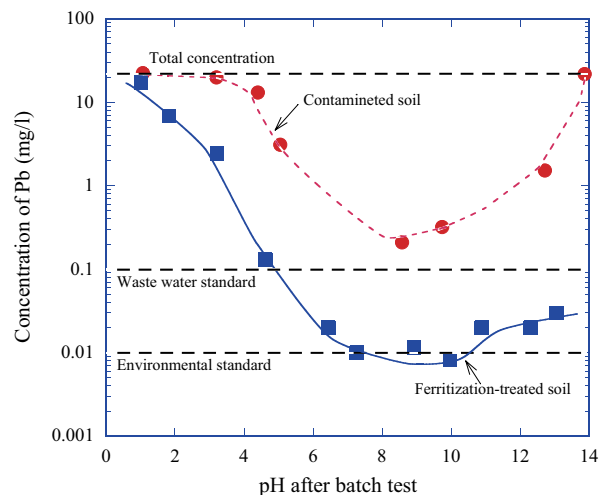


Fig. 3 Immobilization property of ferritization treatment by oxidation method on Pb-Contaminated soil

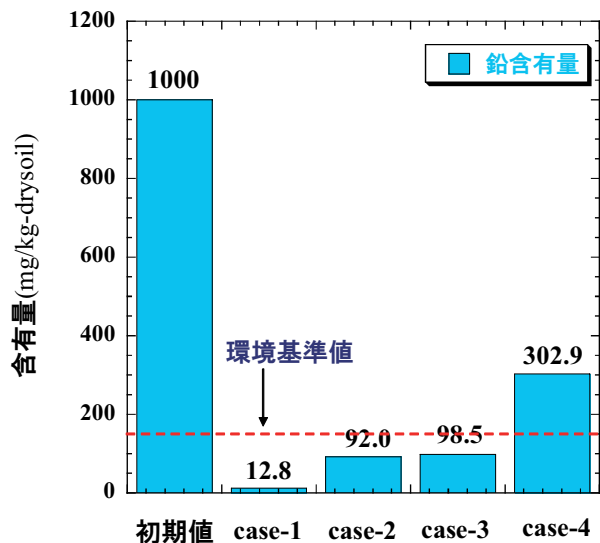


Fig. 4 Test results of the Pb-Content in the samples after magnetic separation

陽極酸化ポーラスアルミナ中のメソチャネルの磁場配向

Magnetically Induced Orientation of Mesochannels inside Porous Alumina Membranes
under Ultra High Magnetic Field of 30 Tesla

物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクニクス研究拠点 山内悠輔, 廣田憲之, 目義雄

Yusuke Yamauchi, Noriyuki Hirota, Yoshio Sakka

National Institute for Materials Science, International Center for Materials Nanoarchitectonics

早稲田大学 杉山敦史, 黒田一幸

Atsushi Sugiyama, Kazuyuki Kuroda

Waseda University

Abstract:

Mesoporous silica rods are prepared inside channels of porous anodic alumina membranes (PAAM) via through solvent evaporation method using precursor solution consisting of P123 block copolymers. When the magnetic field was applied parallel to the PAAM channels, mesochannels were successfully induced parallel along the magnetic direction. Such magnetically induced mesochannels are directly confirmed by TEM observation. Orientation of the mesochannels within the PAAM channels can be controlled by applying high magnetic field processing under 30 Tesla.

Keywords: Mesoporous Material, Liquid Crystal, Surfactant, Perpendicular orientation

E-mail: Yamauchi.Yusuke@nims.go.jp

1. Introduction

Recently, a “superconducting magnet” with a high magnetic field (higher than 10 T) has been developed. The high magnetic field processing become one of the most convenient and versatile methods for the orientation of materials. The high magnetic field is effective even for paramagnetic or diamagnetic materials with extremely small magnetic susceptibility. Surfactants have been used as templates for preparation of mesoporous materials are one of the diamagnetic materials. It has been shown that, under a high magnetic field (> 12 Tesla), the rod-like macromolecules formed through the self-assembly of surfactants are uniaxially oriented due to the magnetic anisotropies of the constituent surfactant molecules.[1] Recently, we reported the partial perpendicular alignment of mesochannels in mesoporous silica films, which was achieved by combining the evaporation-induced self-assembly (EISA) method, which has been used for the preparation of mesoporous silica films), and the high magnetic processing.[2-5]

Our magnetic processing is effective for orientation controls of mesochannels in very confined area, due to very simple processing without complex preparative conditions are any surface modification. Here, we demonstrate magnetic induced orientation of mesochannels along channels of porous anodic alumina membranes (PAAM), utilizing P123 block copolymer as a structural directing agent.[6] When such nonionic surfactants are used as structural directing agents, in almost case the mesochannels are oriented perpendicular to the PAAM channels and circularly packed like stacked donuts.[7-9] From the standpoint of molecular separations, the mesochannel direction should be oriented parallel to the PAAM channels. Therefore, the magnetically induced mesochannels along the PAAM should lead to excellent transportation of molecules throughout the PAAM.

2. Experimental

TEOS (5.2 g), ethanol (6 g), and diluted HCl (pH 2) solution (2.7 g) were mixed. After stirring for 20 min, P123 (1.38 g) and ethanol (4 g) were added and stirred for 3 h. The precursor solution was loaded into channels of PAAM (Diameter: 200 nm) by dip-coating. The loaded PAAM were immediately put into the hybrid magnet within a few seconds. The PAAM were dried for 2 h at room temperature under extremely high magnetic field (30 Tesla). The magnetic field was applied parallel to the channels of the PAAM. Argon gas is flowing in the bore of the hybrid magnet. After drying, the as-prepared PAAM calcined at 500 °C for 6 h at the heating rate of 1 °C/min. Then, the PAAM were completely dissolved in 5 wt% H_3PO_4 to obtain mesoporous silica rods. at ambient condition.

3. Results and Discussion

SEM images of the silica wires prepared without magnetic field and under 30 Tesla show fiber morphologies, respectively. A simple infiltration approach leads to the successful formation of the silica wires with uniform size. The diameter of the wires was about 200 nm, which coincided with the pore size of the channels of the original PAAM.

The mesostructure inside the silica wires were further investigated by TEM observation. Figure 1a is a representative TEM image of the mesoporous silica rods prepared without magnetic field. It was clearly observed that the tubular mesochannels were circularly packed around the PAAM channel surface (i.e., formation of stacked donuts-like mesostructures). The formation of the unique mesostructures is due to the confined growth of 2D hexagonally ordered mesochannels within the cylindrical channels of the PAAM. On the other hand, when the same precursor solutions cast onto flat substrates, 2D hexagonally packed mesochannels were oriented parallel to the substrate surface.[3] Therefore, the effect of the confinement can be thought to be equivalent to rolling up a flat substrate surface into a scroll.[9]

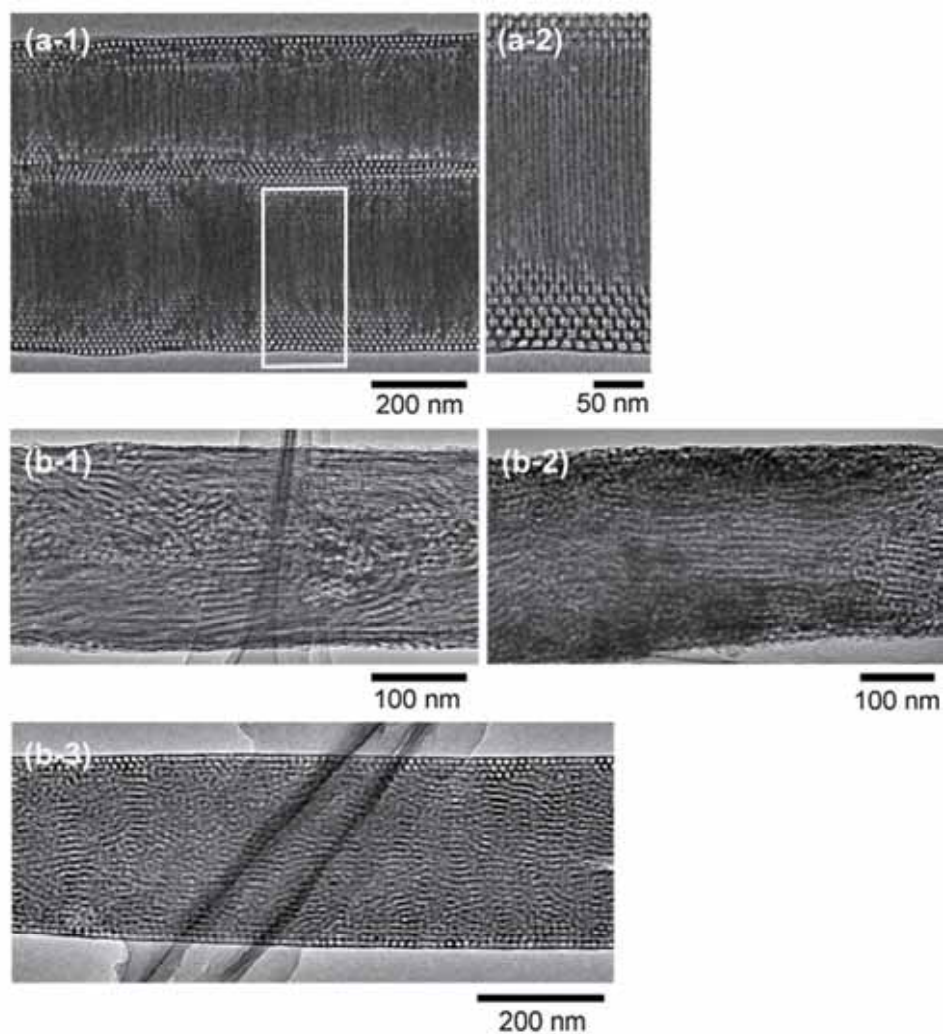


Fig.1 TEM images of mesoporous silica rods prepared (a) without magnetic field and (b) under 30 Tesla. Figure a-2 is enlarged image of the square area in Figure a-1.

When high magnetic field of 30 Tesla is applied along the PAAM channels, almost the wires (> 50 %) contain the mesochannels aligned parallel along the PAAM pore channels (Figures 1b-1 and 1b-2). In some parts, near the surface of the PAAM, a few layers of 1D cylindrical mesochannels are aligned along the edges due to strong interactions among the surfactant molecules, the silica species, and the PAAM surface (Figure 1b-3). At the inner parts in which the preferential interactions between the surfactant molecules and the surface become weak, a few mesochannels were induced along the magnetic direction. Further improvements by surface modification should be important for the completely aligned mesochannels.

3. Conclusion

The PAAM having the oriented mesochannels should lead to excellent transportation of molecules throughout the PAAM. The presented strategy, utilizing an extremely high magnetic field of more than 30 Tesla, is widely applicable to any kind of surfactant. Also, the diameter and shapes of the PAAM channels were controlled by changing anodization conditions. Therefore, we can design tailored membranes in controlled manner for future applications.

5. References

- [1] Tolbert *et al.*, *Science*, 278, 264-268 (1997).
- [2] Yamauchi *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 15, 1137-1140 (2005).
- [3] Yamauchi *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 16, 3693-3700 (2006).
- [4] Yamauchi *et al.*, *Chem. Asian J.*, 2, 1505-1512 (2007).
- [5] Tanaka, Yamauchi *et al.*, *Adv. Mater.*, in press (2008).
- [6] Yamauchi *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, submitted.
- [7] Yamaguchi *et al.*, *Nature Mater.*, 3, 337-341 (2004).
- [8] Lu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 8650-8651 (2004).
- [9] Yamauchi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 5426-5427 (2008).

キラル液晶性ポリメタフェニレン誘導体の合成とその磁場配向挙動

Syntheses and Magnetic Alignments of Chiral Liquid Crystalline Poly(*meta*-phenylene) Derivatives

京大院工 吉田 淳、須田 清、赤木 和夫

Jun Yoshida, Kiyoshi Suda, Kazuo Akagi

Kyoto University

物質・材料研究機構 二森 茂樹

Shigeki Nimori

National Institute for Materials Science

Abstract:

Poly(*meta*-phenylene) derivatives substituted with chiral long alkyl groups at side chains are known to form self-organized whiskers which are composed of helical conjugated main chains with a hexagonal columnar arrangement. Previously, we have synthesized poly(*meta*-phenylene) derivatives substituted with liquid crystal groups constituting of pentylphenylcyclohexyl (PCH) or cyanobiphenyl (CB) moiety, and found that the macroscopic alignment of the columnar arrangement can be achieved by applying a magnetic field under their liquid crystalline states. However, the helical senses of the polymers were composed of an equal amount of right- and left-handed helices. In this work, we newly synthesized poly(*meta*-phenylene) derivatives substituted with chiral liquid crystal groups of *R*- and *S*-configurations as side chains in order to control the helical sense of the main chains as well as to align the columnar arrangements under a magnetic field. It was clarified from X-ray diffraction (XRD) and circularly dichroism (CD) spectroscopic measurements that the polymer with PCH moiety has a discotic lamellar structure, while the polymer with CB moiety has a hexagonal columnar structure, both of which consist of helices with one-handed senses of poly(*meta*-phenylene) main chains, in which the main chains and the liquid crystalline side chains are aligned perpendicular and parallel to the magnetic field, respectively.

Keywords: conjugated polymer, poly(*meta*-phenylene) derivatives, helical structure, discotic columnar phase, liquid crystalline polymer

E-mail: akagi@star.polym.kyoto-u.ac.jp

1. はじめに

共役系高分子は導電性や発光をもつことで知られており、透明電極、固体電解コンデンサー、電界発光素子や有機太陽電池などの電子・光機能材料として広範に研究が行なわれている。らせん構造をもつ共役系高分子は、分子ソレノイドや円偏光材料としての応用が期待される。我々はこれまでに、側鎖としてアルキル基を導入したポリメタフェニレン誘導体が、らせん構造に基づくウィスカー状の自己組織化形態を発現することを報告してきた。らせん状共役系高分子の機能を最大限に発現するためには、共役主鎖を巨視的に配向させる必要がある。そこで着目したのが液晶である。液晶は、電場、磁場、せん断応力などの外部応力を印加することにより、各ドメインが一方にそろって配向し、巨視的にも配向した状態を形成する配向応答性をもつ。そのような観点から、我々は以前、側鎖として液晶基を置換した液晶性ポリメタフェニレン誘導体を合成し、磁場を印加することによって、らせん状の主鎖を一方に配向することに成功してきた。しかしながら、これらのらせん方向は当量の右巻きと左巻きからなっており、全体としては、らせん構造に基づく非線形性や誘起磁性は失われてしまう。本研究では、主鎖のらせん方向を制御するとともに巨視的に配向することを目的として、側鎖としてキラル液晶基を導入したポリメタフェニレン誘導体を新たに合成し、強磁場下配向を試みた。

2. 実験方法

側鎖としてキラルアルキル基を介してフェニルシクロヘキシル (PCH) 系またはシアノビフェニル (CB) 系の液晶基を置換した *R* 体および *S* 体の新規なポリメタフェニレン誘導体 (PCH-PMP および CB-PMP) を合成した (Fig. 1)。配向は、合成したポリマーを等方相状態まで加熱した後、液晶状態まで冷却し、12 テスラ (T) の磁場を 1 時間印加することによって行なった。

配向後、磁場を印加したままガラス転移させた試料について、偏光顕微鏡観察、X 線回折測定および円二色性 (CD) スペクトル測定を行なった。

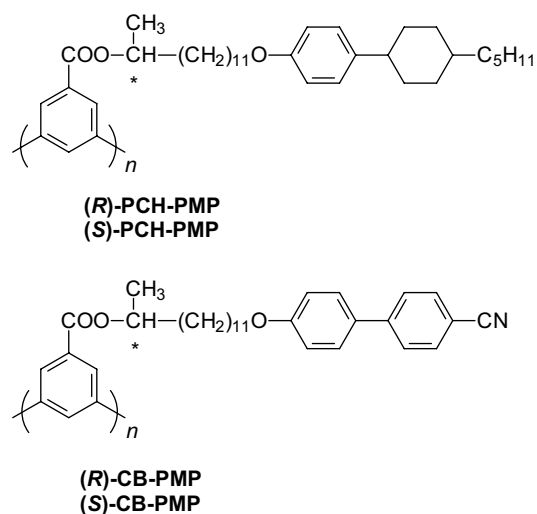


Fig. 1 Structures of the chiral liquid crystalline poly(*meta*-phenylene) derivatives.

3. 実験結果と考察

PCH-PMP および **CB-PMP** の GPC 測定による数平均分子量は、2750~6140 であり、重合度は 5~11 であった。ポリマーはいずれもディスコティック液晶相に由来するエナンチオトロピックな液晶性を示した。

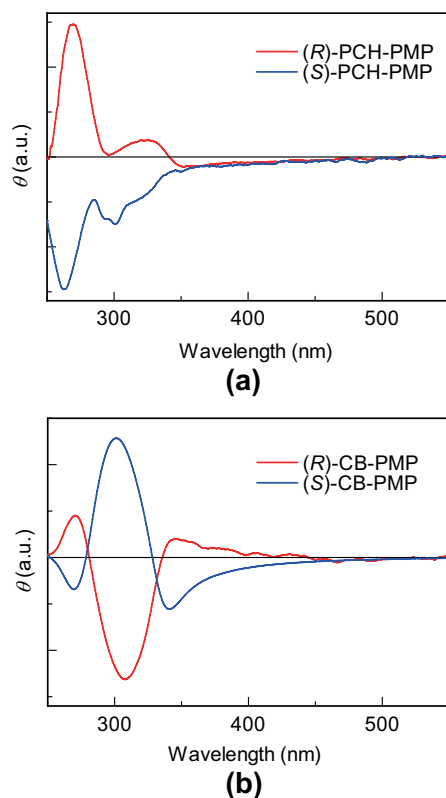


Fig.2 CD spectra of (a) **PCH-PMP** and (b) **CB-PMP** with respect to *R*- and *S*-configurations.

磁場配向後の X 線回折測定より、側鎖液晶基に由来する回折が磁場に対して平行方向に、またらせん状主鎖のカラムの配列に由来する回折が垂直方向に観測された。**PCH-PMP** は、磁場と平行方向に 20.6、13.7、10.4 および 8.0 Å の整数の逆数に比例する距離に回折を示した。これらはそれぞれ格子定数 41.2 Å からなるディスコティックラメラ相の(200)、(300)、(400)および(500)面に帰属される。一方、**CB-PMP** は、25.9 Å とその逆数 $1: \sqrt{3}: 2: \sqrt{7}: 3: 2\sqrt{3}$ に比例する 25.9、13.1、9.7、8.9、7.5 および 6.4 Å の回折を示した。これらはらせん状の高分子主鎖が形成する格子定数 29.6 Å のへキサゴナルカラムナー相の(100)、(110)、(200)、(210)、(300)、(220)および(400)面に帰属される。これらのことから、いずれのポリマーも液晶基が磁場に対して平行に、また主鎖のらせん軸が垂直に配向していることが確認された。さらに、CD スペクトル測定の結果から、*R* 体と *S* 体とでミラーイメージになったコットン効果を示し、主鎖のらせんの向きが一方向に制御されていることを確認した (Fig. 2)。

4. まとめ

側鎖として PCH 系または CB 系液晶基を置換した *R* 体および *S* 体の新規な液晶性 PMPs を合成した。ポリマーはいずれもディスコティック相に由来するエナンチオトロピックな液晶性を示した。合成したポリマーについて 12 T の磁場下、配向をおこなった結果、側鎖液晶基が磁場に対して平行に、またらせん状主鎖の配列したカラムナー組織が垂直に、巨視的に配列していることがわかった (Fig. 3)。さらにこれらのポリマーのらせんの向きが一方向に制御されていることを確認した。

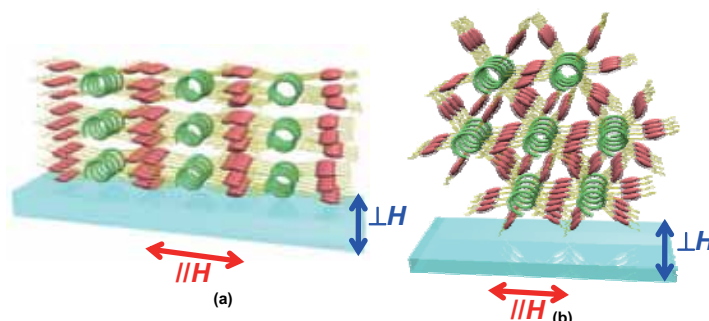


Fig. 3 Schematic representation of LC-PMPs after magnetically forced alignment: (a) The discotic lamellar structure of **PCH-PMP**, and (b) the hexagonal columnar structure of **CB-PMP**.

金属内包フラーレン誘導体ナノロッドの磁場配向

Magnetic Alignment of Nanorods of Endohedral Metallofullerene Derivative

筑波大学 石塚みどり、土屋敬広、赤阪 健

Midori O. ISHITSUKA, Takahiro TSUCHIYA, Takeshi AKASAKA

Center for Tsukuba Advanced Research Alliance, University of Tsukuba

東京学芸大学 前田 優

Yutaka MAEDA

Department of Chemistry, Tokyo Gakugei University

京都大学 木村史子、木村恒久

Fumiko KIMURA, Tsunehisa KIMURA

Graduate School of Agriculture, Kyoto University

物質・材料研究機構 二森茂樹

Shigeki NIMORI

National Institute for Materials Science

Abstract:

Endohedral metallofullerene is of particular interest in view of its application as a building block of nanoscale-electronic devices and conducting materials because of its narrow band gap and paramagnetic character. In this work, we have chemically functionalized La@C_{82} to afford the endohedral metallofullerene derivative, $\text{La@C}_{82}(\text{Ad})$ (Ad = adamantylidene). Nanorods of $\text{La@C}_{82}(\text{Ad})$ which have a well-arranged 1D nanostructure were obtained by a liquid-liquid interfacial precipitation method. We have also carried out to align the $\text{La@C}_{82}(\text{Ad})$ nanorods using magnetic field of 12 Tesla(T) and found that the nanorods are well aligned perpendicular to the magnetic field.

Keywords: nanorods, endohedral metallofullerene, magnetic alignment, derivative

E-mail: akasaka@tara.tsukuba.ac.jp

1. はじめに

フラーレンケージに金属原子を閉じ込めた金属内包フラーレンは、 C_{60} を代表とする通常の空フラーレンにはない特異な構造および電子的性質を有する¹⁾。金属内包フラーレンは、低い酸化還元特性を有し電子の授受が起こりやすい。さらに、磁性化・反磁性化が容易であることから、将来の電子デバイスや磁氣的、光学的機能材料への応用を実現するためには非常に興味深い化合物群である。代表的な金属内包フラーレンである La@C_{82} は、内包 La 原子から 3 個の電子が炭素クラスターに移動することにより炭素ケージが常磁性を示す。これら常磁性金属内包フラーレンは、化学修飾することでさらなる機能の発現が期待される。我々は、金属内包フラーレン La@C_{82} の化学誘導体を合成し、その誘導体の自己集積体を作成した。さらに、強磁場を用いた集積型磁性金属内包フラーレンの配向制御について検討を行った。

2. 実験方法

2-1 $\text{La@C}_{82}(\text{Ad})$ 誘導体の合成とナノロッド作成

$\text{La@C}_{82}(\text{Ad})$ 誘導体は、 La@C_{82} とアダマンタンジエジルのトルエン溶液への照射反応により合成し、HPLC 分取によって単離精製を行った。誘導体 $\text{La@C}_{82}(\text{Ad})$ ナノロッドは、 $\text{La@C}_{82}(\text{Ad})$ の二硫化炭素溶液と 2-プロパノールの液-液界面析出法により作成した。

2-2 $\text{La@C}_{82}(\text{Ad})$ ナノロッドの磁場配向

2-プロパノールに懸濁したナノロッド試料 20 μl をガラスプレート上に滴下し、12T マグネットの水平磁場中心に位置させ、溶媒が乾固するまで約 30 分間静置した。試料を取り出し光学顕微鏡にて観察した。サイズが極微小のナノロッド試料は、シリコンウエハー上に滴下して同様に実験を行い、SEM 観察を行った。

3. 実験結果と考察

合成、単離精製した $\text{La@C}_{82}(\text{Ad})$ 誘導体 (Figure 1) を用い²⁾、液-液界面析出法によりナノロッドを作成した。ナノロッドの形状は、SEM 観察により直径 0.3~0.5nm、長さ 100~200 μm の針状型であることが分かった (Figure 2)。 $\text{La@C}_{82}(\text{Ad})$ ナノロッド試料について、12 テスラの磁場中における配向性を調べた。その結果、ナノロッドは一斉に磁場方向に対して垂直に配向することが分かった (Figure 3)。これは、 $\text{La@C}_{82}(\text{Ad})$ ナノロッドが負の磁気異方性 (ロッド軸方向の磁化率がロッド軸に垂直な磁化率より小さい) を有することを示している。この異方性由来については現在検討中である。また、磁場強度を変えた配向実験を行うことにより、2-プロパノール中における $\text{La@C}_{82}(\text{Ad})$ ナノロッド試料は、3 テスラ以上の磁場印加により配向が可能であることが明らかになった。³⁾

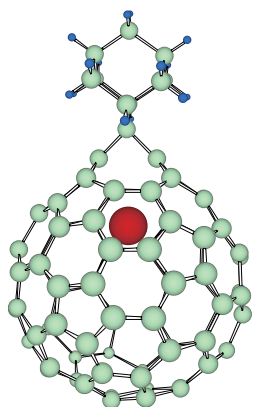


Fig.1 Structure of La@C₈₂(Ad)



Figure 2. SEM image of La@C₈₂(Ad) nanorods

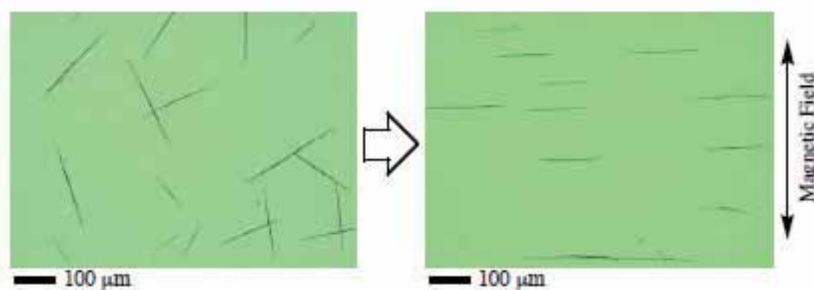


Figure 3. Optical micrographs of magnetic orientation of La@C₈₂(Ad) nanorods, in no magnetic field (left) and in a 12T magnetic field (right)

4. まとめ

本研究により、常磁性金属内包フラーレンの集積体であるナノロッドを作成し、これらナノロッドの磁場中における配向挙動を明らかにした。これらの結果は、これまでに報告例がなく非常に興味深い。近年、フラーレン類のナノチューブやナノロッドの合成とその応用への関心が高まっており、これらナノロッド等の電子材料、電子デバイス、光材料等への応用に向けて、磁場を利用した配向制御が一つの技術手段として期待される。

参考文献

- 1) *Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters*, T. Akasaka, S. Nagase, Eds., Kluwer: Dordrecht, 2002.
- 2) Y. Maeda, Y. Matsunaga, T. Wakahara, S. Takahashi, T. Tsuchiya, M. O. Ishitsuka, T. Hasegawa, T. Akasaka, M. T. H. Liu, K. Kokura, E. Horn, K. Yoza, T. Kato, S. Okubo, K. Kobayashi, S. Nagase, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6858–6859 (2004).
- 3) T. Tsuchiya, R. Kumashiro, K. Tanigaki, Y. Matsunaga, M. O. Ishitsuka, T. Wakahara, Y. Maeda, Y. Takano, M. Aoyagi, T. Akasaka, M. T. H. Liu, T. Kato, K. Suenaga, J. S. Jeong, S. Iijima, F. Kimura, T. Kimura, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 450-451 (2008).

結晶性高分子の磁場配向

Magnetic alignment of crystalline polymer

首都大学東京 山登正文
Masafumi Yamato
Tokyo Metropolitan University
物質・材料研究機構 木吉 司
Tsukasa Kiyoshi
National Institute for Materials Science

Abstract:

The magnetic alignments of crystalline polymers were carried out in high magnetic field of 30T. The magnetic alignments for polyethylene and isotactic polypropylene were not observed in this study yet. The magnetic alignment of poly(ethylene terephthalate), poly(ethylene naphthalate), and poly(butylene terephthalate) were observed. However, the degree of orientation obtained from these materials was not high as expected. In case of isotactic polystyrene, the degree of orientation for the sample prepared in 30T was as same as one prepared in 8T. These results strongly suggest that anisotropic crystal growth condition is very important for the magnetic alignment of crystalline polymer.

Keywords: Magnetic alignment, Crystalline polymer, High magnetic field

E-mail: yamato-masafumi@tmu.ac.jp

1. はじめに

結晶性高分子を磁場中で熔融結晶化させると高分子結晶が配向することが見出されてから[1], 多くの高分子において同様の配向が観察されており[2-5], 磁場配向による異方的な材料創生に期待がもたれている。しかしながら, 構造形成と配向が同時進行する系であるため未だ未解明な部分が多く残されている。一般に脂肪族高分子の磁場配向は困難であり, さらに芳香族高分子においてもその配向度が低い物が多く, 材料創生の大きな妨げになっている。原因として熔融粘度の高さが挙げられているが必ずしも熔融粘度の高さだけでは説明できないように思われる。そこでハイブリットマグネットを利用して, 磁場効果をよりはっきりさせ, 結晶性高分子の配向について明らかにすることを目的としている。

2. 実験方法

実験にはポリエチレンテレフタレート (PET), ポリエチレンナフタレート (PEN), アイソタクチックポリスチレン (iPS), ポリブチレンテレフタレート (PBT), ポリエチレン (PE), アイソタクチックポリプロピレン (iPP), ポリメチルペンテン (PMPE) の7種類の結晶性高分子を用いた。

磁場内熱処理前に各種結晶性高分子を熔融加圧により100-150 μ m 厚のフィルムに成型した。フィルム試料はDSC 測定から得られた融点直上で等温保持後に過冷却の小さい領域で結晶化を行った。磁場内での加熱には新規に加熱装置を作製した。この装置は 28T, 29T および 30T の位置に加熱ブロックが設置されており, 一度に複数の試料が作成することができる特徴を有す

る。作製した試料は広角 X 線回折測定と偏光顕微鏡により配向の有無を確認した。

3. 実験結果と考察

今回の検討でも従来から配向が困難であった PE と iPP について配向を確認するにいたらなかった。30T の磁場強度でもこれらの脂肪族高分子の高粘性中で結晶を回転させるためには不十分だったのかもしれない。もうひとつの可能性として熱履歴が適切でなかった可能性が挙げられる。結晶性高分子の磁場配向は熱履歴に大きく依存する。今回用いた加熱装置は 10T 級の磁石で用いるものより空間的制限のため加熱部分が小さく温度の均一性に多少問題があった。脂肪族高分子では 1°C の違いにより結晶化に大きな影響がでるため, 磁場配向に好ましい結晶成長様式が阻害されたのかもしれない。

PET, PEN および PBT については磁場配向が確認された。8T で検討したときと比べてその配向度に増加が観察された。しかし, 最終的な配向度はそれほど高くなく, 期待された高配向試料を得ることはできなかった。

iPS についても同様に磁場配向が確認された。iPS は 8T の磁場でも高配向が得られる[6,7]試料であるためか, 30T で得られた試料との配向度に違いが見られなかった。

これらの結果から考えると結晶性高分子の磁場配向で重要な点は結晶成長様式であることが示唆される。配向時間などの影響で配向度が低い場合には 30T の磁場を用いると十分高い配向度が示す試料が得られるはずである。しかしながら PE や iPP では相変わらず配

向を示さず、PET、PENおよびPBTではわずかに配向度が増加したに過ぎない。iPSの例からわかるように8T程度でも十分配向する結晶性高分子ではその結晶成長様式が磁場配向に重要な役割を担っていることが示されている[6,7]。つまり異方的結晶成長様式を示す高分子において、磁場による高配向な材料創生が可能であることが強く示唆された。

また今回、脂肪族高分子であるPMPEについて磁場内熱処理を行ったところ磁場配向が確認された。高分子量の脂肪族高分子において初めて磁場配向に成功した。8Tでは磁場配向が確認できなかったのは高粘度によるものと理解される。PMPEは透明性の高い材料であるので異方的光学素子への応用が期待される。

4. まとめ

今回の結果は結晶性高分子において配向度の低下の原因は高分子結晶の成長様式が原因であることを強く示唆するものとなった。強磁場を用いても延伸法で得られるような高配向試料の作成は非常に困難であり、一次元や二次元に強く異方的に成長する様式でのみ高配向可能であることがわかった。また30Tの磁場を使うことで脂肪族高分子であるPMPEの磁場配向に初めて成功した。

参考文献

- [1] H. Sata, T. Kimura, S. Ogawa, M. Yamato, and E. Ito, *Polymer*, **37**, 1879 (1996).
- [2] H. Ezure, T. Kimura, S. Ogawa, E. Ito, *Macromolecules*, **30**, 3600 (1997).
- [3] T. Kawai and T. Kimura, *Polymer*, **41**, 155 (2000).
- [4] T. Kimura, T. Kawai, and Y. Sakamoto, *Polymer*, **41**, 809 (2000).
- [5] H. Aoki, M. Yamato, and T. Kimura, *Chem. Lett.*, **2001**, 1140.
- [6] M. Yamato and T. Kimura, *Trans MRS-J*, **27**, 117 (2002).
- [7] F. Ebert and T. Thurn-Alblecht, *Macromolecules*, **36**, 8685 (2003).
- [8] 山登正文, 木村恒久, 高分子論文集, **64**, 464 (2007).

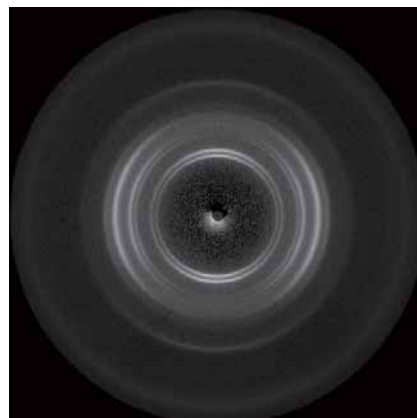


Fig.1 WAXD pattern of a magnetically aligned PET at 30T.

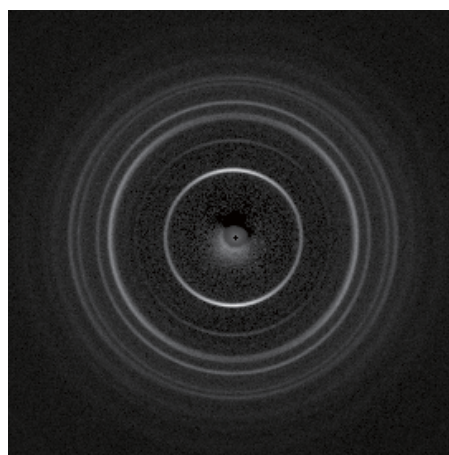


Fig.2 WAXD pattern of a magnetically aligned PMPE at 25T.

強磁場によるブロック共重合体マイクロ相分離構造の構造制御

Control of Microdomain Structures in All-Amorphous Block Copolymers by High Magnetic Fields

京都工芸繊維大学 安井章文、櫻井伸一

Akifumi Yasui, Shinichi Sakurai Kyoto Institute of Technology

物質・材料研究機構 木吉 司

Tukasa Kiyoshi National Institute for Material Science

首都大学東京 山登正文

Masafumi Yamato Tokyo Metropolitan University

京都大学 木村史子、木村恒久

Fumiko Kimura, Tsunehisa Kimura Kyoto University

Abstract:

Magnetic orientation of lamellar microdomain structures has been examined for all-amorphous block copolymers. For this purpose, we conducted the selective doping of metal-chelate compounds in the polystyrene (PS) phase in polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-polystyrene triblock copolymer bulk samples undergoing morphological transformation from cylinders to lamellae in the presence of the 12 Tesla magnetic field. We found excellent orientation of the lamellar structures parallel to the substrate by application of the horizontal magnetic field for films with 0.1 ~ 0.3 mm in thickness. We also examined the magnetic orientation of the lamellae in block copolymer solutions of polystyrene-*block*-polyethylenebutylene-*block*- polystyrene (SEBS-23) with non-volatile selective solvent, dibutylphthalate. Due to temperature dependent solvent selectivity, the solutions undergo morphological transformation from cylinders to lamellae upon decreasing temperature. By the application of the horizontal 12 Tesla magnetic field during this transformation, we achieved appreciable lamellar orientation parallel to the substrate. Thus, for both cases of the bulk and solution samples, the magnetic control of the coalescence direction of the microdomain interface upon the morphological transformation from cylinders to lamellae results in the lamellar orientation. Nevertheless, perpendicular orientation of the lamellae could not be achieved, may be due to stronger surface constraint caused by the substrate. For block copolymer solutions, some informative results were obtained, which may be a consequence of the competing effects of the surface field and the perpendicular magnetic field. These are in good accord with those observed in our previous study of the perpendicular magnetic orientation of cylinders in another SEBS triblock copolymer in a thin film.

Keywords: block copolymer, chelate doping, high magnetic field, microdomain, orientation

E-mail: shin@kit.jp

1. 緒言

近年の磁気科学の進展により、非磁性体に及ぼす様々な磁場効果が明らかにされてきた。ソフトマターに対しても、強磁場がいかなる影響を及ぼすかについて、近年、種々の研究が行われている。本研究では、アモルファス相のみからなるブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造（数 10 nm 程度のサイズの集合組織）を強磁場によって配向させることを目的に研究を行った。

結晶性高分子が溶融状態から結晶化する過程で強磁場を印加すると、その過程で生じる異方構造(メソフェーズ)が配向することが知られている。非晶性の場合には結晶格子に基づく磁化率の異方性がないので、磁気トルクによる配向は期待できない。しかしながら、明確な界面によってメソフェーズを形成している場合には、界面と磁場の相互作用の結果、磁場配向が実現される可能性がある。さらに、磁化率の大きな添加剤をメソフェーズに選択的にドーピングするなどの工夫によってその効果は増幅すると期待される。我々は前年度の研究で、非晶性のブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造をモデル系として利用し、非晶性の場合であってもナノ集合組織を強磁場の作用により配向できることを実証した[1]。選択溶媒を用いたキャストによって as-cast film 中には非平衡なラメラ構造が形成され、これを熱処理することによって平衡安定なシリンダー構造へ転移する場合を検討した。その結果、キャストを強磁場中で行なうことによって、ラメラ構造が基板面

に平行に配向させることができ、なおかつ、as-cast film の熱処理を強磁場中に行なうことによって、ラメラ構造からシリンダー構造に転移する際にシリンダー構造が印加磁場方向に配向し、高配向シリンダー（規則的六方格子配列）が得られた。熱処理時、ラメラ構造からシリンダー構造へ転移するためには、ラメラ界面が波打ち、変形しなければならないが、強磁場下においてそれが起こる時、最安定の変形モードが選択され、結果的にシリンダーが印加磁場の方向に平行配向したものと解釈できる。この結果は磁場配向性能をわずかにしか持たないアモルファス高分子であっても、明確な界面によってメソフェーズを形成している場合には、磁化率の大きな添加剤をメソフェーズに選択的にドーピングすることによって、界面と磁場の相互作用の結果、対称性の破れとモードセレクションが起こり、ナノシリンダー構造を印加磁場に平行に配向させることが可能であることを示している。そこで本年度は、上記の検討とは逆の場合の、シリンダーからラメラへ転移させた場合について検討した。さらに、マイクロ相分離構造の磁場配向に際して果たすモルロジー転移の役割の重要性を明確に示すために、金属キレートドーピングせず、純粋にモルロジー転移だけを磁場中で誘起させる実験も行なった。

2. 実験

用いたポリマーは、熱力学的平衡状態でラメラ構造を形成するスチレン-ブタジエン-スチレントリブ

ロック共重合体(SBS)である(ポリスチレン(PS)の体積分率が 0.56、分子量分布の多分散指数(M_w/M_n)が 1.15、数平均分子量(M_n)が 6.3×10^4)。また、用いたキレート剤は常磁性の Tris(2,4-pentanedionato)iron(III)(鉄キレート)で、ポリマーに対して 5wt%添加した。試料をメチルエチルケトン(MEK; PS に対して選択的に良溶媒であり、ポリブタジエン(PB)に対しては貧溶媒)に溶解させ、ポリマー濃度 5wt%の溶液を調製し、これをシャーレに満たして 12 テスラの磁場中でキャストを行った(室温で溶媒を完全に蒸発)。得られた as-cast film(膜厚は約 0.3mm)をさらに 12 テスラの磁場中で 190°C、3 時間熱処理した。磁場印加は物質・材料研究機構強磁場共用ステーションで行った。これらの試料を 2次元小角 X線散乱(SAXS)測定(高エネルギー加速器研究機構の BL-9C 及び BL-15A)に供し、マイクロ相分離構造の配向状態を解析した。

金属キレートをドーブせず、純粋にモルホロジー転移だけを磁場中で誘起させる実験のために用いた試料は、熱力学的平衡状態でシリンダー構造を形成するスチレン-エチレンブチレン-スチレントリブロック共重合体(SEBS-23)である(PS の体積分率が 0.227, $M_w/M_n = 1.10$, $M_n = 5.4 \times 10^4$)。この試料をフタル酸ジブチル(DBP)に溶解させた溶液系(ポリマー濃度が 50~80%)を用いた。

3. 結果と考察

12T の磁場中、室温で、アルミホイルの光沢のない面を基板として作製した as-cast film を、さらに強磁場中で 190°C、3 時間熱処理して測定試料を得た(膜厚は約 0.3mm)。その edge view の 2次元 SAXS プロフィールを図 1 に示す((a)キレート剤を加えたもの(b)加えていないも)。本実験では図 1 に示す B の方向に磁場を印加した。 n は膜面の法線方向で、 q は散乱ベクトルである。ここで、図 1 の(a)の方が(b)と比べると赤道方向に強度が集中している。このことから、ラメラ構造が印加磁場方向に対して平行に配向していることが分かる。この結果より、シリンダーからラメラにモルホロジー転移する場合にも、キレートの選択的ドーブ法が有効であることが分かった。

一方、金属キレートをドーブせず、純粋にモルホロジー転移だけを磁場中で誘起させる実験のために用いた SEBS-23/DBP 溶液試料は、ポリマー濃度にかかわらず、温度可逆的に 155°C でシリンダーを、90°C でラメラを形成する特異的な挙動を示すことがわかった。これは、溶媒である DBP の選択性の温度変化によるものである。すなわち、155°C では PS 相、PEB 相の両方にほぼ均等な親和性を有しているが、90°C では PS 相への親和性が強まるためである。従って、試料温度を 155°C から 90°C に変化させると、シリンダーが合体してラメラに転移したものと説明される。この転移を 12 テスラの磁場中で起すと、図 2 に示すようにラメラが印加磁場の方向(基板面に平行)と平行に高度に配向した。ここで、注意すべき点は、金属キレートは全くドーブ

していないことである。つまり、金属キレートがなくても十分な配向が得られることを、図 2 の結果は示しており、上述の金属キレート添加の効果はあくまで補助的な役割であって、本質的には、界面のゆらぎあるいは湾曲をともなうモルホロジー転移が磁場配向に重要であることが明らかとなった。定量的な解析の結果、ポリマー濃度が低い方が配向度が高いことも判明したが、これは恐らく、試料の粘性の低下により構造転移の緩和時間が短縮化されたおかげで、限られた磁場処理時間内で十分な配向が達成されやすくなったためと理解される。

4. まとめ

アモルファス相のみからなるブロック共重合体でも、マイクロ相分離構造を磁場配向させることができた。特に、モルホロジー転移が重要な役割を果たすことがわかった。金属キレートの選択的ドーピングは磁場配向を顕著にすることもわかったが、これはあくまで、アモルファス性のブロック共重合体が本来備えている性質を増幅したに過ぎない。

参考文献

- [1] 安井ら、高分子論文集、vol. 64, pp. 317-323 (2007)

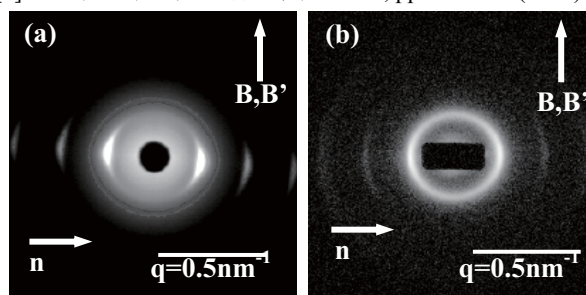


Figure 1 Results of the 2d-SAXS measurements for the annealed SBS films, which were annealed in the presence of the magnetic field (B' :12Tesla). The original as-cast film before annealing was obtained by casting from the MEK solution (a) with and (b) without the chelate in the presence of the magnetic field (B :12Tesla).

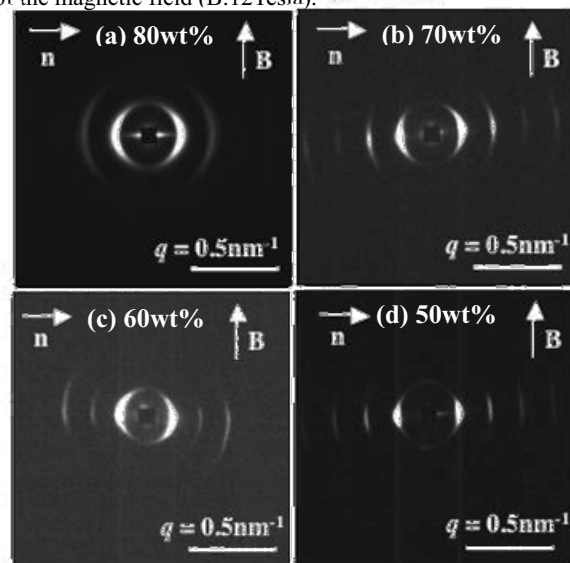


Figure 2 2d-SAXS patterns of the annealed solution samples (SEBS-23/DBP), which were annealed in the presence of the magnetic field. The direction of the magnetic field is parallel to the sample surface. The polymer concentration is (a) 80wt%, (b) 70wt%, (c) 60wt%, and (d) 50wt%.

強磁場を利用した高分散単層カーボンナノチューブ配向複合膜開発

Development of highly dispersed and aligned single-walled carbon nanotube composite film using high magnetic fields

熊本大学大学院自然科学研究科 百田 寛、横井 裕之
Hiroshi Momota, Hiroyuki Yokoi
Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University
物質・材料研究機構 高増 正
Tadashi Takamasu
National Institute of Materials Science

Abstract:

Highly dispersed and aligned single-walled carbon nanotube (SWNT)-gelatin composite films have been developed using high DC magnetic fields to 28 T. The sol-gel transition is completed under the fields and drying process is conducted without applying any fields. Uniform SWNT-gelatin films are obtained utilizing newly designed take-down cells. The optical anisotropy of the films increases with increasing the magnetic fields applied during the sol-gel transition and reaches to 0.123 for the field of 28 T.

Keywords: single-walled carbon nanotube, magnetic alignment, gelatin, composite

E-mail: yokoihr@kumamoto-u.ac.jp

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ (SWNT) はグラフェンシートを nm オーダーの直径に丸めた一次元的な構造をしており、チューブの軸方向に高い引っ張り強度や光吸収強度、電気・熱伝導性、磁氣的異方性を持っている。SWNT を何らかの方法で配向させた材料を作製することにより、このような異方的特性を活用することができる。また、高分散高配向 SWNT 試料を作製することにより SWNT 自体の物性を詳細に調査することが可能になる。我々は SWNT の高い磁氣的異方性を利用した磁場配向 SWNT 複合材料を開発することにより、SWNT の優れた異方的特性を利用した材料を開発するとともに、SWNT の物性調査に活用することを目指している。これまで 15 テスラまでの超伝導磁石を用いた研究において、SWNT をゼラチンゾル中に分散させて磁場中でゾル化することにより、磁場配向をゼラチンマトリクス中に固定できること、さらに、ゼロ磁場下でゼラチンを乾燥させても配向性を保持したままゼツカン膜化できることを見いだしてきた[1]。通常、ゼツカン処理には数日を要するので、その間、磁場を用いなくてもよいということは、本プロセスをハイブリッド磁石のような定常強磁場磁石に適用する上でコスト的に有利となる。ただ、従来の実験では浅底の石英容器に SWNT-ゼラチン溶液を入れて水平方向の磁場を印加しながらゾルーゲル化を行ったのちに、ゼツカン処理を行って底面にゼツカン膜を得てきた。ハイブリッド磁石では鉛直方向に磁場を発生するものが一般的であり、物質・材料研究機構強磁場共用ステーションのハイブリッド磁石も縦型である。縦長の石英セルにゼラチン溶液を入れてゼツカン処理をすると側面

にゼツカン膜は形成されるが均質な膜にはならない。そこで、本研究では、縦型のハイブリッド磁石にも適用可能な石英セルを考案し、30 テスラ級の強磁場印加により配向性を向上させた SWNT 複合膜の作製を行う。

2. 実験方法

試料セルは、コの字型に加工したアクリル板のスペーサーに、13 mm 角、厚さ 1.0 mm の熔融石英基板とガラス板を貼り合わせることで作製した (Fig. 1)。ガラス板の内面にはテフロンシールを貼り、また、接着剤としてペーパーボンドを用いることにより、ゼラチンゲルを崩さないように試料セルを分解できるようにした。

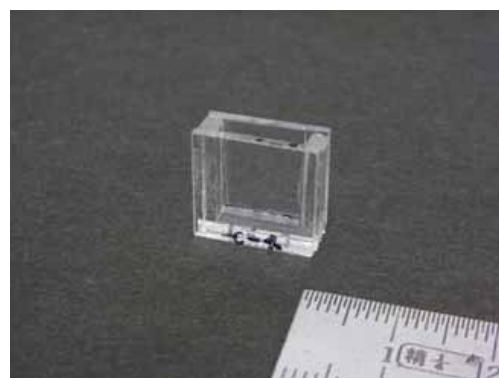


Fig. 1 Appearance of a take-down sample cell

試料に用いる SWNT には、Carbon Nanotechnologies Inc. の HiPco 法による未精製 SWNT を用いた。まず、1wt% のコール酸ナトリウム重水溶液に 0.2wt% の SWNT を混ぜて、50 W の超音波ホモジナイザーで 3 時間分散処理を行った。そののちに、 1.2×10^4 g で 15 時間遠心分離を行い、上澄み液と 8wt%ゼラチン溶液

を重量比 1 : 1 で混合することにより、SWNT ゼラチン溶液を作製した。

磁場配向実験では、ハイブリッド磁石により 28 T と 20 T、さらに熊本大学において冷凍機冷却型超伝導磁石により 5 T の磁場を印加しながら、循環水により試料温度を 320 K から 283 K に下げて 60 分程度保持することによりゾルゲル化を行った。磁場中ゲル化後に試料セルのガラス面側を取り外して、293 K 以下の室温において試料のゼロ磁場下ゼッカン処理を行った。

ゼッカン膜における SWNT の配向度は、SWNT がチューブ軸方向の偏向光を強く吸収するのに対してチューブ軸に垂直な方向の偏向光は吸収が弱いという光学異方性を利用して、可視域における偏光吸収測定により評価した。

3. 実験結果と考察

分解型の試料セルを用いることにより、石英基板上に均一にゼッカン膜が得られた (Fig. 2)。5 T, 20 T, 28 T においてゲル化した際の磁場方向に対して、偏光方向が平行な場合の吸光度 ($A_{||}$) と垂直な場合の吸光度 (A_{\perp}) のスペクトルを Fig. 3 に示す。吸収スペクトルに観測されたいくつかのピーク構造は、カイラリティが異なる SWNT のサブバンドギャップ間励起吸収によるものである。ピーク構造がよく分離して観測されたので、SWNT がバンドル化せずにゼッカン膜中によく分散していることが確かめられた。ゲル化時の磁場が増加するにつれて、 $A_{||}$ と A_{\perp} の差が拡大していくとともに、 A_{\perp} に見られる吸収ピークが減少する一方、 $A_{||}$ に見られる吸収ピークが増大していく傾向が見られた。これは、ゲル化時に印加した磁場が強いほど、SWNT が磁場方向に強く配向してゼラチン膜中に固定されていることを物語っている。 $(\bar{A}_{||}/\bar{A}_{\perp})/(\bar{A}_{||}+2\bar{A}_{\perp})$ で定義される配向度は、若干非線形的に磁場の増加とともに

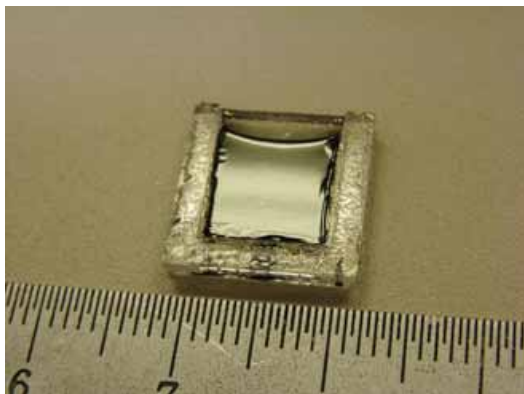


Fig. 2 Appearance of a dried SWNT-gelatin composite film. Reflection of a room light shows the smoothness and uniformity of the film.

に増大した (Fig. 4)。この配向度の磁場依存性は、磁場配向エネルギーが磁場の 2 乗に比例することと定性的には一致している。

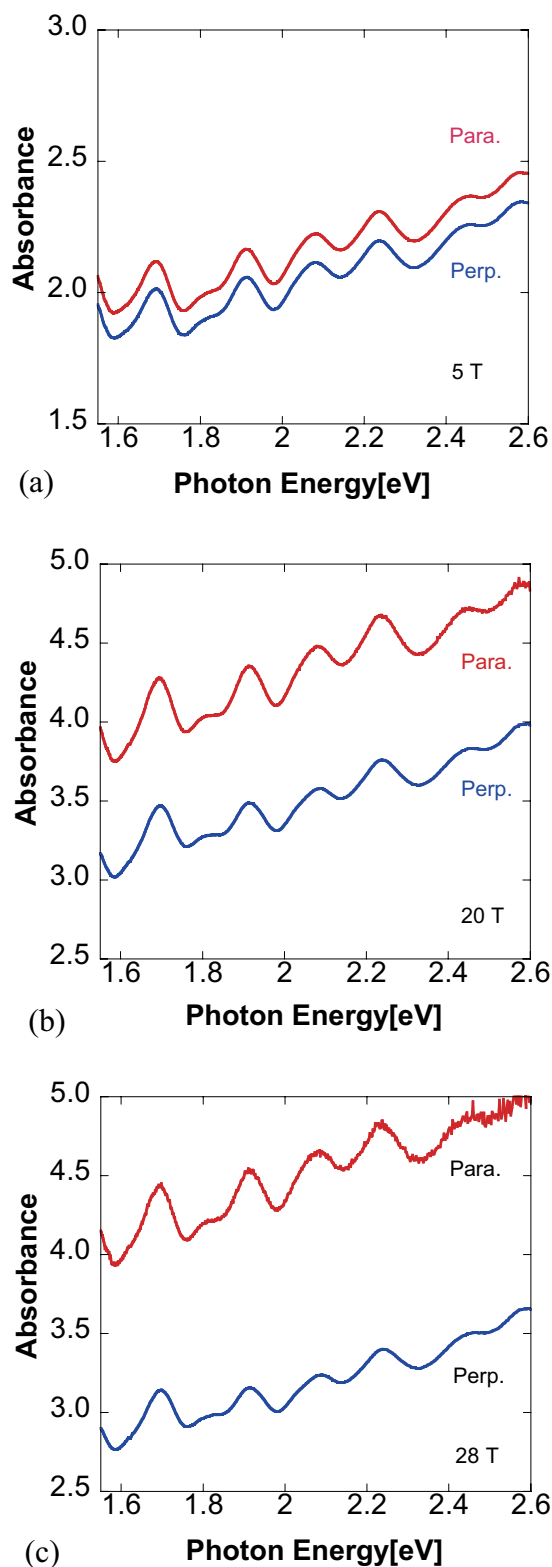


Fig. 3 Absorption spectra of the SWNT-gelatin films for the incident light polarized parallel or perpendicularly to the magnetic fields of (a) 5 T, (b) 20 T and (c) 28 T applied during the sol-gel transition

今後、磁場中ゾルーゲル反応時の SWNT の配向度をその場観察するために、偏光吸収用試料ホルダーの改良を行って、ゾル、ゲル、ゼツカンの各状態における SWNT の配向度変化を調査するとともに、SWNT 複合膜のさらなる高配向化を目指す。

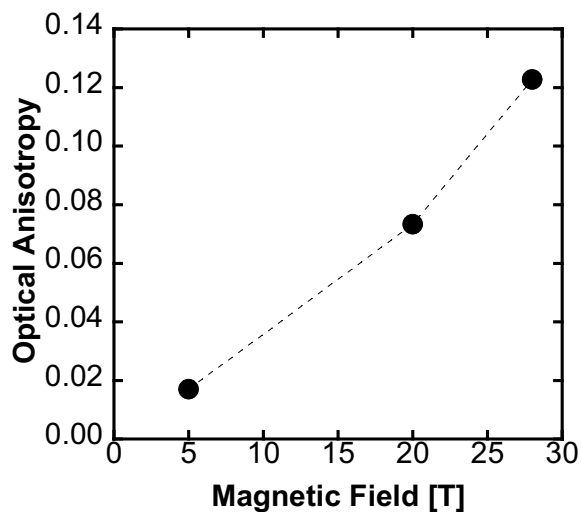


Fig. Optical anisotropy calculated for the absorption peak at 1.67 eV with respect to the magnetic field applied during the sol-gel transition. The broken line is a guide for the eye.

4. まとめ

SWNT の磁気異方性を利用した磁場配向高分散高配向 SWNT ゼラチン複合膜の開発を行った。分解式試料セルを考案することにより、縦型ハイブリッド磁石による 28 T までの定常強磁場中でゾルーゲル反応を行ったのちに、磁石を用いずにゼロ磁場下ゼツカン処理を行ってゼツカン膜を作製したところ、磁場配向を保持した高分散高配向 SWNT ゼラチンゼツカン膜が得られた。膜の光学異方性は磁場の増加とともにやや非線形的に増大し、28 T で作製したものは 0.123 であった。

磁場を使ったカーボンナノチューブの配向とパターンニング

Simultaneous Alignment and Micropatterning of Carbon Nanotubes Using Modulated Magnetic Field

ナノフロンティアテクノロジー株式会社 津田薫

Kaoru Tsuda

Nano Frontier Technology Co.,Ltd.

物質・材料研究機構 目義雄

Yoshio Sakka

National Institute for Materials Science

Abstract:

A facile method of simultaneous alignment and micropatterning of carbon nanobubes (CNTs) is presented. The method uses the combination of the magnetic alignment and patterning techniques. The most important point of patterning and alignment is to prepare well-dispersed CNTs since they are aggregated as produced. Due to their diamagnetic nature, CNTs suspended in a liquid medium are trapped at the minima of the magnetic field created by a field modulator and at the same time they align due to their magnetic anisotropy. The difference of electric conductivity of aligned and random oriented CNTs in polymer matrix was observed. The alignments both parallel and perpendicular to the film surface have been achieved. The achieved alignment in a suspension was fixed by solidifying the suspending liquid through polymerization, evaporation of the solvent or ceramic composite.

Keywords: Carbon Nanotubes, Alignment, horizontal alignment, vertical alignment, Patterning, Micropatterning, Magnetic Field, Polymer Composites, Ceramics, TiO₂, ZrO₂

E-mail: Kaoru.tsuda@nano-frontier.com

1. はじめに

カーボンナノチューブ (CNTs) はその性能・機能から 21 世紀の科学技術を担う素材で、あらゆる用途への展開が期待されている。CNTs の用途としては、高導電性を利用した導電性樹脂、帯電防止樹脂、導電セラミクス、導電インクなどが挙げられる。電磁波吸収体としての期待もある。高い熱伝導率により、高放熱樹脂・金属・セラミクス等への応用が検討されている。その他高い力学特性を利用した高強度樹脂・金属・セラミクス等が考えられる。CNTs に電圧をかけると電子を放出する特性から、フィールドエミッションディスプレイへの応用、バックライトへの使用も検討されている。本研究では、強磁場を使って容易に CNTs (SWCNT、MWCNT、CF 含む) を一方向に配向させ、また CNTs を配向させたまま任意の場所にパターンニングさせることに注力し、様々な結果を得ることができた。

2. 実験方法

A) CNT s サンプル作成

CNT s の配向・パターンニングには、分散された CNT s のサンプルを作成することが不可欠である。通常ほとんどの CNT s は、生成された状態では絡まりあい凝集している。強磁場下でもその絡まりをほぐすことはできないため、事前に CNT s を機械分散・切断し、遠心分離機を用いて大きな凝集物を取り除き、凝集のない短繊維が分散した状態を作り上げることが必須であり、必要に応じて分散に適した界面活性剤等を選択することもできる。

B) 溶融媒体の作成

上記 CNT s サンプルを配向・パターンニングさせた状態を固化するために溶融媒体を使用してフィルムを作成する。溶融媒体はポリマー溶液、有機溶媒、セラミクス溶液を準備する。作成した溶融媒体に A) の CNT s を混合させ、配向・パターンニングさせるためのサンプルを作成し、カバーガラス上に適量滴下する。CNT s 濃度は、ポリマー・セラミクスに対し 0.001wt%~10wt%を混合させた。今期は主に溶融媒体としてゾルゲル状の TiO₂、ZrO₂ を使用し、マトリクスに CNT s を配向させた後、加熱した。加熱温度は 70°C の後、150°C まで昇温させた。また CNT に銀を担持させたものをポリマーに分散させたものを配向させた。

C) 磁場印加

磁場は 5 T、1.0 T、1.2 T を使用した。各磁石とも事前に磁場を上げておき、磁場の中心にカバーガラスもしくはガラス基板に滴下したサンプルを静置させる。横磁場・縦磁場とも、磁場の中心に水平にサンプルがくるような水平台を作成し、磁石の全面もしくは上方からサンプルを投入し静置させた。

3. 実験結果と考察

A) 配向実験 TiO₂、ZrO₂

Figure 1 は、昭和電工製の多層 CNT s (VGCF) をゾルゲル TiO₂ に分散させ、10T の磁場下で、横配向した光学顕微鏡画像である。磁場方向に CNT s が配向しているが、同時に膜にクラックが入っているのが確認できる。これはガラス基板との膨張係数の違いにより、

溶媒が飛びゾルゲルが硬化される際、もしくは加熱によりセラミクス化される際に入ったクラックと考えられたため、溶融媒体中の TiO_2 濃度の調整を行なった。 TiO_2 濃度により、さらに激しくクラックの入ったものもあったが、Figure 2 のように、クラックのない膜の作成に成功した。しかし Figure 2 のサンプルを走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、Figure 3 のように CNT s のまわりにわずかにクラックが入っているのが確認された。このクラックは、光学顕微鏡では確認できなかった。さらに濃度調整を行い、最終的には Figure 4 のように SEM で観察してもクラックのない膜を作成することができた。本サンプルは CF を TiO_2 に分散させ同様に 10T 磁場下で横配向させたものである。

膜厚は約 100~150nm であり、作成されたガラス膜は凝集なく透明であった。CNT s の添加量の増加も試みたが、Figure 5 のように凝集やクラックのない膜の作成に成功した。

Figure 6 は、 TiO_2 と同様に CNT s を ZrO_2 中に分散させ、5T の横磁場下で配向させたものである。 ZrO_2 でも凝集なく CNT s が磁場方向に配向しているのが確認できる。このように溶融媒体はゾルゲル等の状態であればセラミクスでも配向は可能であった。

Figure 7 は、CNT s をゾルゲル TiO_2 中に分散し磁場をかけていないものである。CNT s は分散しているが、磁場方向に配向せずランダムな方向を向いており、Figure 2 と比較して明らかに違う様子が確認できる。

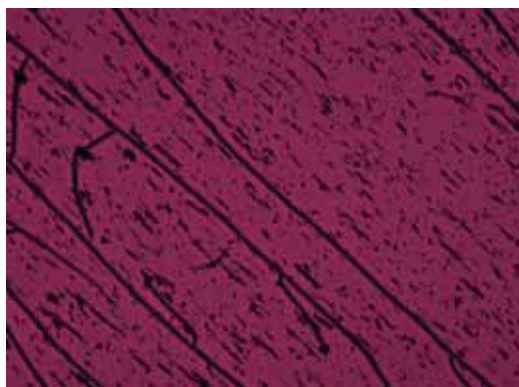


Fig.1 Optical microscopic photograph of CNTs in TiO_2 composite. Cracked film was observed.

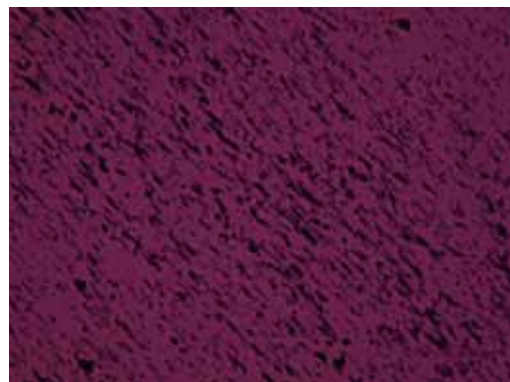


Fig.2 Horizontal alignment of CNTs in TiO_2 composite.

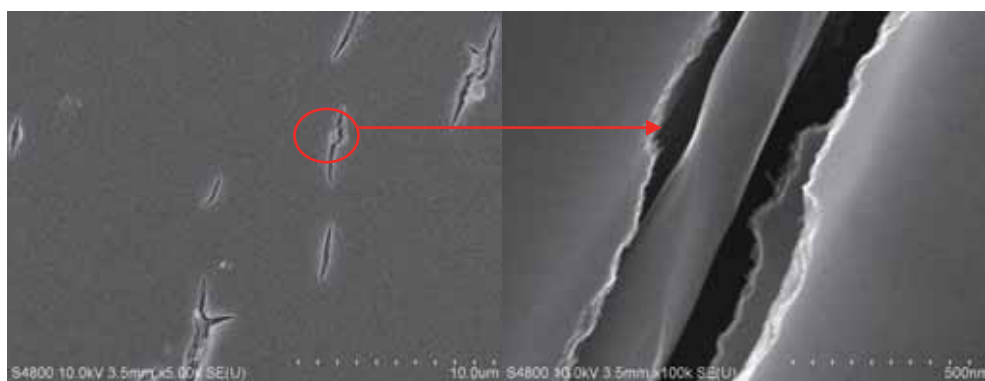


Fig.3 SEM photograph of horizontal alignment of CNTs in TiO_2 . Small cracking were observed around CNTs.

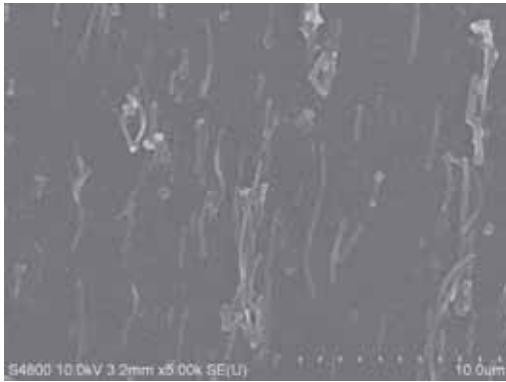


Fig. 4 SEM photograph of CNTs in TiO₂ no cracking.



Fig.5 Horizontal alignment of CNTs in TiO₂. There is no crack and aggregation. The thickness of film was approximately 100-150nm.

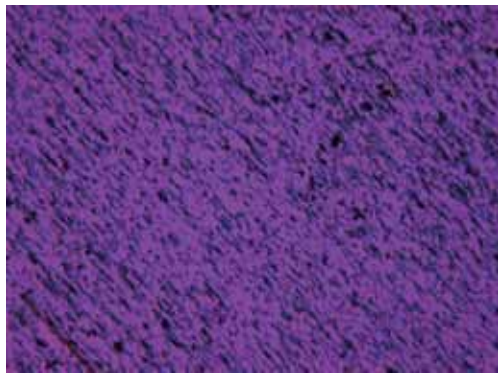


Fig.6 Horizontal alignment of CNTs in ZrO₂ composite.

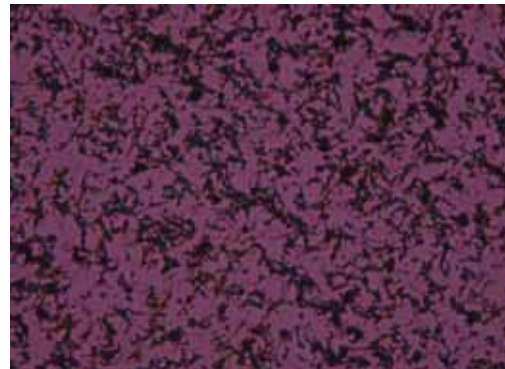


Fig.7 Random oriented CNTs in TiO₂ composite.

4. まとめ

CNTs の持つ電氣的、磁氣的、光學的、力學的的特性を最大限に発揮させるためには、配向・パターンニングさせることがより効果的と考える。CNTs 配向樹脂フィルムでは、配向方向と配向していない方向では導電性等で異方特性が現れている。ポリスチレンに配向させたフィルムで導電性を比較したところ、無配向の電気表面抵抗値は 260M Ω 、横配向で 0.6M Ω 、縦配向の縦の抵抗値は 18k Ω と大きな差が確認された。このように磁場を用いて CNTs を自在に操ることにより、電気伝導だけでなく熱伝導等も利用した様々な用途展開が期待される。

強磁場環境が哺乳動物の生殖細胞に及ぼす影響 — 交流磁場暴露のためのモルモット精子の前培養—

Effect of high magnetic field on mammalian gametes
— Pre-incubation for capacitation of guinea pig spermatozoa using for alternating-current magnetic field —

医薬基盤研究所 山海 直、羽鳥真功、ソルタナ・フォージア
Tadashi Sankai, Masanori Hatori, Sultana Fowzia
National Institute of Biomedical Innovation
東邦大学 岡田詔子
Akiko Okada
Toho University
物質・材料研究機構 二森茂樹
Shigeki Nimori
National Institute for Material Science

Abstract:

The effect of magnetic field on the motile rate and acrosome reaction rate of guinea pig spermatozoa was studied. In our previous study, we found that exposure to an alternating-current magnetic field (50Hz, 5 X10.4 tesla) increased acrosome reaction, at low Ca^{2+} concentration (0.12-0.25m mM). In the present study, we found that the medium had a high BSA 72mg/ml (bovine serum albumin) and acetone, induce the acrosome reaction, which was Ca^{2+} free (no added calcium) in modified Tyrode solution (Ca^{2+} free MT). The acrosome reaction has not been observed under the 25 μM Ca^{2+} in medium, therefore we calculated the Ca^{2+} in the medium. The calculated Ca^{2+} was apporoximately 0.33mM, in a Ca^{2+} free MT. Then EGTA (Ca^{2+} chelate) were added to the Ca^{2+} free MT to determine the effect on the acrosome reaction. The findings suggest that the acrosome reaction was inhibited (Specific difference $p<0.001$) by low level of 0.25mM of EGTA in Ca^{2+} free MT. The Ca^{2+} concentration is one of important factor for the effect of the magnetic field on the acrosome reaction. Further study is needed to determine the best combination and concentration of Ca^{2+} , EGTA and BSA.

Keywords: Magnetic field, Ca^{2+} ., Capacitaion, Acrosome reaction, Guinea pig sperm

E-mail: sankai@nibio.go.jp

1. はじめに

受精能を獲得したモルモット精子に直流、交流磁場を暴露して先体反応の影響を調べている。直流磁場暴露では影響は認められなかった。交流磁場では先体反応が促進されたがその成績は不安定であった。これまでの研究から磁場の影響を明確に示すためには、精子の体外培養系において安定した成績が得られる受精能獲得の条件、とくに Ca^{2+} 濃度について検討する必要があると思われた。そこで、今回、磁場暴露を目的とした実験系を確立することを目的として、精子培養液の Ca^{2+} 濃度について検討した。さらにアセトンの添加が精子の運動を活性化する結果を得たのでアセトン添加の有無による先体反応率の差についても検討した。

2. 実験方法

21.6T 超伝導マグネット、分光計、固体 NMR 検出器で Ca^{2+} 2mM (最終濃度) を含む modified Tyrode (mT) 液を基本に Ca^{2+} の濃度をかえ、 Ca^{2+} のキレート剤 EGTA を添加して経時的に生存率や運動能、先体反応率などを観察した。実験には Ca^{2+} 無添加で bovine serum albumin (BSA: Paesel Loer 社の Fraction V, salt-and fatty acid free) 72mg/ ml にアセトンを 40%添加したの

ち 50 μl の液をミネラルオイルで覆い室温で 1 時間放置した後さらに 37 度の CO_2 培養器にて 1 時間静置してアセトンを蒸散 (以下 Ca^{2+} 無添加培養液) させたものを用いた。なお、BAS は Calbiochemical の Fraction V, fatty acid free を用いて Paesel Loer と比較した。 Ca^{2+} を含まない mT 液で回収したモルモット精子を既報に準じて各 50 μl 倍地に加えて 20-22 時間培養した。 Ca^{2+} 無添加培地の Ca 濃度の測定には自動解析装置オリンパス AU5400 を用いた。

3. 実験結果と考察

Ca^{2+} 濃度測定結果は Ca^{2+} 無添加液に Paesal Loer 社の BSA72mg/ml を加えた液で約 0.33mg/dl 存在した。BSA のみをミリ Q 水に溶解したものは約 0.22mg /dl であった。 Ca^{2+} 無添加液においても Ca^{2+} が対照群のおよそ 1/6 相当量が存在すると考えられた。 Ca^{2+} 2mM を含む添加液では精子は凝集を認めたが Ca^{2+} の無添加群では凝集しない精子が多く存在した。培養後 20-22 時間後の先体反応率は、コントロールの Ca^{2+} 2 mM を含む添加液では 45%であった。この Ca^{2+} 2 mM mT 液に EGTA を 1mM、0.5mM、0.25mM 添加した群では、それぞれ 4%、15%、30%で EGTA 濃度に依存して先体反応は

抑制された(table 1)。また、Ca²⁺を1mMに下げるとEGTA 0.25mMの添加でも先体反応は6.5%でより抑制された。EGTA無添加群では20%とCa²⁺2mM添加群の45%と比べると低かった。実験群のCa²⁺無添加群では、EGTAを加えないと32.5%の先体反応率であった。この液に、EGTAを1mM、0.5mM、0.25mM添加した群ではそれぞれ先体反応は0%、0.67%、4%と有意(P<0.001)に抑制された。また、Ca²⁺無添加液にアセトンを加えなかった培地の先体反応率は7.5%でアセトン処理した液での32.5%と比べると有意(p<0.003)に低かった。Chalbiochemical社のBSAはアセトンを加えると溶液が固化し、精子洗浄液を加えて培養したが、先体反応は促進されなかった。アセトンはモルモット精子の先体反応に効果を及ぼさないと報告(R. Yanagimachi, Biol Reprod 13. 519-526, 1975)されている。しかし、Ca²⁺無添加液にアセトン処理した群の先体反応はアセトンを含まない群より有意(P<0.003)に促進されたのでアセトンはこの条件下では精子の細胞膜のリン脂質に何らかの影響を及ぼしていると考えられる。磁場暴露実験には今回の20-22時間培養よりも5-10時間培養の生存率が高い精子を用いたほうが安定した成果が得られると思われる。Ca²⁺無添加液に低濃度のEGTAを添加して培養する事でCa²⁺の濃度を明確にし、swum up精子を用いると安定した磁場暴露の成績が得られると推察される。

Table 1 Effect of EGTA concentration on the AR rate with calcium medium, after 20-22h incubation.

N	Ca ²⁺	EGTA mM	% survival	% AR
2	2 mM	1	55	4
2		0.5	55	15
2		0.25	45	30
2		0	45	45
2	1 mM	1	15	5
2		0.5	50	4
2		0.25	45	6.5
4		0	40±29	20±18

N.= number of experiments.

% survival = mean ±SD % of survival rate

% AR = mean ±SD % of the acrosome reaction.

medium= modified tyrode

Table 2 Effect of EGTA concentration on the AR rate in the calcium free medium with acetone, after 20-22h incubation.

N	Ca ²⁺	EGTA mM	% survival	% AR
2	Ca 0mM	1	35	0 ¹⁾
3	BSA 72mg/ml	0.5	33.3±32	0.67±1 ²⁾
3	acetone 40%	0.25	60±10	4±2 ³⁾
4		0	62.5±9.6	32.5±5 ⁴⁾
4	Ca 0mM BSA 72mg/ml acetone 0%	0	45±31	7.5±5 ⁵⁾

N.= number of experiments.

calcium free medium= no added calcium,

acetone 40%= 50 µl medium were evaporated to acetone in 2h before use..

2) and 3) non-specific difference.

3) and 4) specific difference P = 0.001

4) and 5) specific difference P = 0.003

4. まとめ

磁場暴露のため受精能獲得条件を検討中に、Ca²⁺無添加液であってもモルモット精子の先体反応を認めた。この液には主にBSAに由来するCa²⁺が存在することが判明した。この溶液中では凝集しない精子が多かった。また、EGTA添加により先体反応が抑制されることがあきらかとなった。従って、磁場暴露に用いる精子の培養にはCa²⁺を一定に保つためEGTA添加溶液を使用し、さらに培養後Sum upした非凝集精子を用いるのが良いと推察された。

静磁場の骨芽細胞及び破骨細胞に対する作用： 魚のウロコを用いたモデル系による解析

Effects of static magnetic fields on osteoblasts and osteoclasts: Analysis by a model system using fish scale

金沢大学 環日本海域環境研究センター 鈴木信雄、柿川真紀子、橋本松進、砂田 聡、小多雄太、山田外史

Nobuo Suzuki, Makiko Kakikawa, Syoshin Hashimoto, Satoshi Sunata, Yuta Oda and Sotoshi Yamada,

Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University

物質・材料研究機構 廣田憲之、木村史子

Noriyuki Hirota and Fumiko Kimura, National Institute for Materials Science

金沢大学大学院医学系研究科 北村敬一郎

Kei-Ichiro Kitamura, Graduate School of Medical Science, Kanazawa University

千葉大学工学部 岩坂正和

Masakazu Iwasaka, Faculty of Engineering, Chiba University

東京医科歯科大学教養部 服部淳彦

Atsuhiko Hattori, College of Liberal Arts and Sciences, Tokyo Medical and Dental University

九州大学大学院 上野照剛

Shoogo Ueno, Graduate School of Engineering, Kyushu University

Abstract:

Human bone consists of osteoblasts, osteoclasts, and bone matrix. Few technique for the co-culture of these components has been developed yet. The fish scale is a calcified tissue that contains osteoblasts, osteoclasts, and bone matrix similar to those found in human bone. Recently, we recently develop a new *in vitro* assay system with goldfish scales. Using this assay system, we examined the mechanism of bone formation by strong static magnetic fields in the present study. In both 6 h and 24 h exposure, static magnetic fields (13T) enhanced osteoblastic activity, but suppressed osteoclastic activity. Therefore, strong static magnetic fields (13T) have a potential for use as curative methods for bone diseases.

Keywords: Static magnetic fields, Osteoblasts, Osteoclasts, Scale, Goldfish

E-mail: nobuo@kenroku.kanazawa-u.ac.jp

1. はじめに

ヒトの骨は、骨を作る細胞（骨芽細胞）と骨を壊す細胞（破骨細胞）から構成され、カルシウムを出し入れして、血液中のカルシウム濃度を一定の割合に保っている。このバランスが崩れると骨粗鬆症になる。最近、多核の活性型の破骨細胞を誘導するには、骨芽細胞に存在する Receptor Activator of NF- κ B Ligand (RANKL) と破骨細胞にある Receptor Activator of NF- κ B (RANK) が結合する必要があることがわかってきた。したがってこれら両方の細胞を共存させて培養しなければ、骨に対する作用を正確に評価できない。さらに物理的な刺激には、骨基質が重要な働きをしていることが知られている。そこで我々は、骨芽細胞、破骨細胞及び骨基質が共存する魚のウロコ (Figure 1) を用いて、測定系を開発した。この系を用いて様々な物質の骨に対する作用を調べた結果、骨のモデルとして使用可能であることがわかった [1-6]。

これまで骨芽細胞の培養系や *in vivo* の系により、低強度の静磁場を用いて骨形成に及ぼす影響を調べた報告があるが、結果に一致を欠き、効果が見られたという結果と変化がなかったという結果がある [7-11]。最近、Kotani et al. (2002) [12] は 8T の強度の静磁場が骨芽細胞の活性を上昇させるという結果を報告しており、高

強度の静磁場が骨形成に有効である可能性がある。そこで物質・材料研究機構の超伝導マグネットを用いて、13T の静磁場に対する骨芽細胞に加えて破骨細胞の影響をウロコの培養系により解析した。

2. 実験方法

キンギョ (*Carassius auratus*) (メス 7 匹) を麻酔 (MS-222, Aldrich Chemical Company Inc.) し、ウロコを取り、そのウロコを半分に切り、2 ml 用のチューブ (BM 機器) に入れた。次にそのチューブに HEPES (20 mM) (pH 7.0) 及び抗生物質 (1%) を含む培地 (MEM, ICN Biomedicals Inc.) を 500 μ l 加えた。なお、半分に切断したウロコは、2 群に分け、実験群と対照群とした。そのチューブを 13 T の磁場に 15°C、6 及び 24 時間曝露し、骨芽細胞と破骨細胞の活性に及ぼす影響を Suzuki et al. (2007) [6] の方法により調べた。

3. 実験結果と考察

13T の静磁場により、ウロコの骨芽細胞の活性が上昇することが判明した。6 時間の処理では、7 個体中 4 個体のキンギョのウロコに存在する骨芽細胞の活性が上昇した。さらに、24 時間の処理では、7 個体中 6 個体の骨芽細胞の活性が上昇した。

一方破骨細胞の活性は低下していた。6 時間の処理では、7 個体中 6 個体のキンギョのウロコに存在する破骨細胞の活性が低下した。24 時間の処理でも、さらにその効果が持続している個体も見られ、7 個体中 5 個体の破骨細胞の活性が低下した。

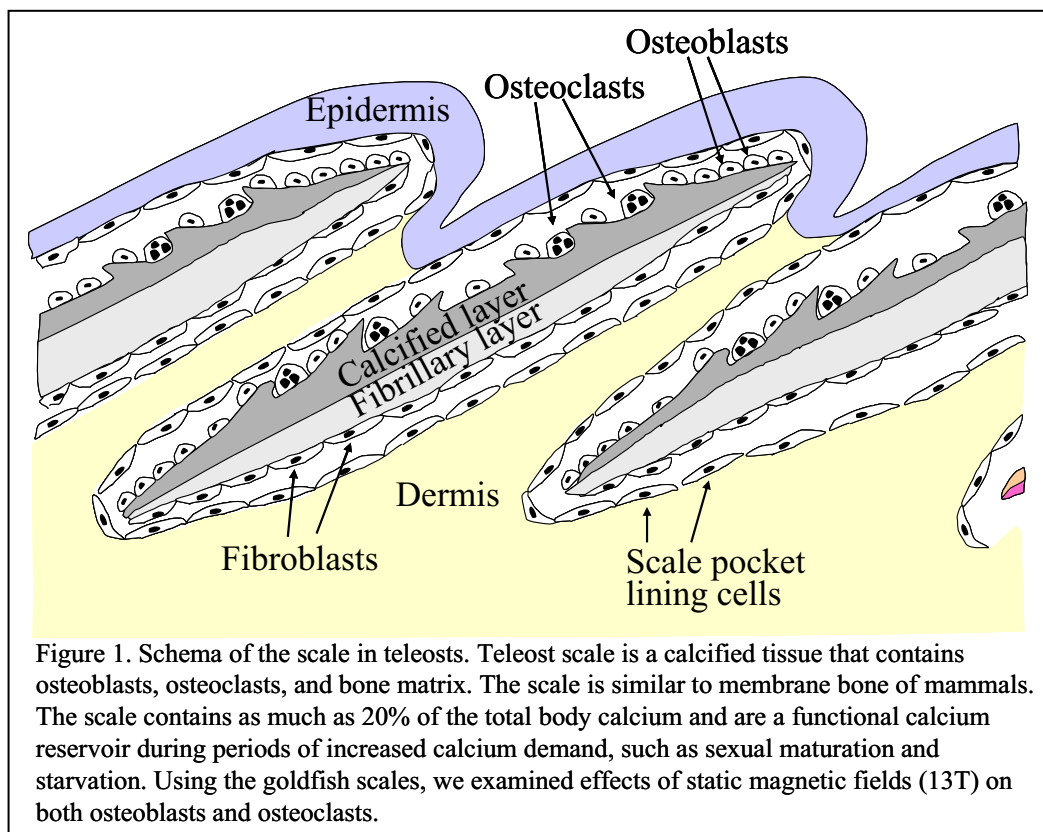
4. まとめ

静磁場により、骨芽細胞の活性は上昇し、破骨細胞の活性は逆に低下することが判明した。この結果は、重力刺激による結果と同じ傾向にあり、RANK-RANKL 以外にも様々な遺伝子が変化することにより、引き起こされている可能性が高い。

今後これらの遺伝子の発現解析を行い、静磁場による骨形成機構をさらに詳細に調べ、骨折の治療に貢献するための基礎データをとる予定である。

参考文献

- [1] N. Suzuki, et al., *Peptides* **21** (2000) 115.
- [2] N. Suzuki and A. Hattori, *J. Pineal Res.* **33** (2002) 253.
- [3] N. Suzuki and A. Hattori, *Life Sci.* **73** (2003) 2237.
- [4] N. Suzuki et al., *J. Bone Miner. Metab.* **22** (2004) 439.
- [5] N. Suzuki et al., *Life Sci.* **78** (2006) 2533.
- [6] N. Suzuki et al., *Adv.Space Res.* **40** (2007), 1711.
- [7] G.K. Bruce et al., *Clin. Orthop. Relat. Res.* **222** (1987) 300.
- [8] F.J. Papatheofanis and B.J. Papatheofanis, *Int. J. Radiat. Biol.* **55** (1989) 1033.
- [9] F. McDonald, *Bioelectromagnetics* **14** (1993) 187.
- [10] Q.C. Yan et al., *Med. Eng. Phys.* **20** (1998) 397.
- [11] Y. Yamamoto et al., *J. Dent. Res.* **82** (2003) 962.
- [12] H. Kotani et al., *J. Bone Miner. Res.* **10** (2002) 1814.



強磁場の生体影響に関する研究

The study of biological effect of strong static magnetic field

財団法人鉄道総合技術研究所 池畑政輝, 吉江幸子
Masateru Ikehata, Sachiko Yoshie

Railway Technical Research Institute

独立行政法人物質・材料研究機構 廣田憲之, 竹村太郎, 箕輪貴司, 花方信孝
Noriyuki Hirota, Taro Takemura, Takashi Minowa, Nobutaka Hanagata
National Institute for Materials Science

Abstract:

The effects of strong static magnetic fields (SMFs) on mutagenesis related to ROS behaviour were investigated. To estimate mutagenicity of SMFs, superoxide dismutase (SOD)-deficient *Escherichia coli* QC774 that is defective of *sodA* and *sodB* was employed. QC774 cells were exposed to 5, 10 and 13 T SMFs for 24hr at 37°C in LB medium. After exposure, the frequency of thymine synthesis deficiency (Thy⁻) mutant was determined for evaluation of mutagenicity. In the result, no statistically significant difference in Thy⁻ mutant frequency was observed between SMF-exposed cells and unexposed cells in all of magnetic flux densities. It suggests that SMF does not have mutagenicity in SOD-deficient *E. coli* under the condition in this study.

Keywords: Strong static magnetic field, Superoxide dismutase, Mutagenicity, *Escherichia coli*

E-mail: ikehata@rtri.or.jp

1. はじめに

通信, 輸送, 医療など様々な分野における技術革新の進む近年, 日常環境において種々の電磁場(波)に曝露する機会が増えたことにより, 電磁場(波)の生体影響に対する公衆の関心は依然として高い。国際保健機関(WHO)では, このような状況を鑑み, 周波数0から300GHzまでの健康リスクを最新の科学的知見を踏まえて見直す国際EMFプロジェクトを実施し, 2007年には, 極低周波変動磁場に関する環境保健クライテリア(Environmental Health Criteria No.238)を刊行している。このように, 様々な周波数帯における磁場の生体影響に関する研究が精力的に進められている中で, 実環境と同等の曝露条件を再現し, 影響を評価することが重要であることは言うまでもない。しかし, それと同時に, 磁場の生体影響のメカニズムに関し, 未だ明らかになっていない点が多いことを考えると, より単純な系で磁場の生体影響に関する基礎的知見を深めることも重要である。

近年の研究において, 磁場曝露の生体影響の機序のひとつとして, 酸化ストレスの付与や活性酸素種の寿命への効果を示唆する報告等がなされている。本研究では, Superoxide dismutase (SOD)遺伝子を欠損する大腸菌を用い, 変異原性を指標として磁場の生物影響を評価することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 定常磁場曝露装置

定常磁場曝露装置として, 磁束密度が最大13Tの定常磁場を発生することが可能な超伝導磁石(JASTE社製JMTD-10C13E-NC)を用い, 5, 10, 13Tでの磁

場の変異原性を検討した。本曝露装置では, ボア壁面を覆うように設置したシリコン管内に温水を連続的に供給することにより, ボア内を37°Cに維持した。

2.2 供試菌株

本研究では, *Escherichia coli* K-12株由来でSOD遺伝子 $sodA$, $sodB$ を欠損するQC774株($\Phi(sodA-lacZ)49$ $\Phi(sodB-kan)1-\Delta 2$ Cm^r Km^r)とその野生株を用いた。SODは, superoxideと水素イオンから過酸化水素と酸素を生成することにより, DNA等の生体物質の損傷の原因となる superoxideを消去する酵素である。QC774株は本酵素をコードする遺伝子を欠損することから, superoxide等のフリーラジカルに感受性が高く, 遺伝子変異を高頻度で誘発する。

2.3 遺伝子変異誘発実験

QC774株およびその野生株をLB培地中で, 37°C, 4hr前培養した後, 磁場のみの変異原性を評価するために, LB培地に所定量を接種し, 定常磁場曝露装置を用いて, 5, 10, 13Tの磁場に24hr曝露した。曝露後の大腸菌を生菌数測定のためにLB寒天培地プレートに(Survival assay), また, 遺伝子変異としてチミン非要求性(Thy⁻)から要求性(Thy⁺)への形質変化を指標とし, 変異を起こした菌体の検出を行うため, TrimethoprimとThymineを含むM63グルコース最小寒天培地プレートに(Mutation assay)播種した。大腸菌を播種した各プレートを37°Cでコロニーが出現するまで培養し(LB培地:約18hr, M63培地:約66hr), 各プレートのコロニー数を計数した。10⁷個の生存菌あたりの遺伝子変異菌体数を遺伝子変異頻度として算出した。

3. 実験結果と考察

本研究では、5, 10, 13T の定常磁場による変異原性について、検討を行った (Fig. 1)。この結果、生菌数については、野生株に比べ、QC774 株の方が磁場の強度に関わらず、若干低い傾向にあったものの、遺伝子変異頻度については、野生株と QC774 株では、ほとんど差は見られなかった。また、生菌数および遺伝子変異頻度ともに磁場曝露と非曝露について統計的に有意な差は見られなかった。また、曝露した磁場密度の違いによる差も見られなかった。ここで、本研究では、磁場曝露系の対照系として、温度条件をそろえたインキュベーター (Control 系) にて実験を行っている。しかし、厳密に磁場の影響を評価するためには、同じ磁場曝露装置で磁場を印加しない Sham 系と比較すべきである。そこで、Sham 系と Control 系での比較を行ったところ、両者の結果にほとんど違いはないことを確認した。

本研究では、5, 10, 13T の定常磁場曝露において、磁場非曝露系と比較して、遺伝子変異誘発は観察されず、磁場の変異原性は確認されなかった。これは、我々の先行研究とも一致するものである。一方、同じ大腸菌株を用いて、Rifampicin 耐性変異を指標とした検討がなされており (Zhang *et al.*, 2003)、磁場強度と相関して rifampicin 耐性変異が増加するという結果が得られている。本研究では、検出指標が異なることから、検出指標の違いによる感度の違いが結果に影響した可能性もあるが、本結果の再現性は慎重に評価するべきであると考えられた。

4. まとめ

活性酸素種の一つである Superoxide に対して高感受性である Superoxide dismutase を欠損する大腸菌 QC774 株を用いて、5, 10, 13T の定常磁場による変異原性を検討した。その結果、どの磁束密度条件においても明らかな変異原性は見られなかった。

5. 参考文献

Zhang, Q.-M. *et al.*, *Int. J. Radiat. Biol.*, Vol. 79, No. 4, pp. 281-286 (2003)

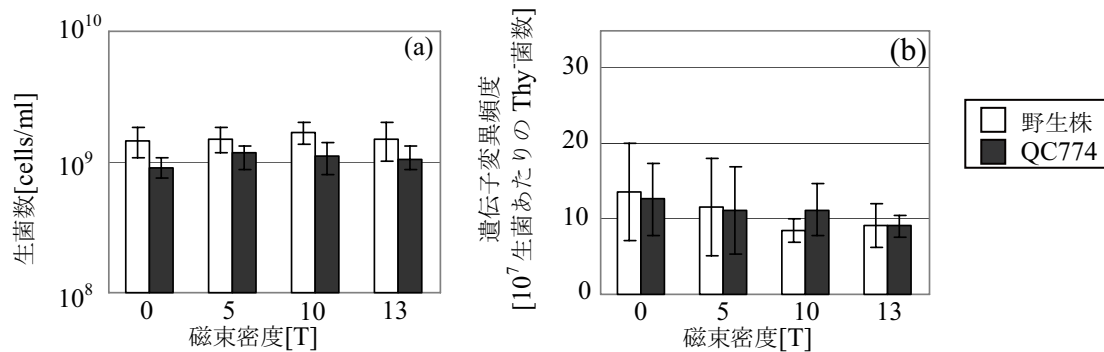


Fig. 1 Mutagenicity of 5, 10 and 13T strong static magnetic field; (a) Survival cells, (b) Mutation frequency

ビチオフェンの磁場電解重合

Magnetochemical polymerization of bithiophene

筑波大数理 後藤博正

Hiromasa Goto

Graduate School of Pure and Applied Sciences, Institute of Materials
Science, University of Tsukuba

物質・材料研究機構 二森茂樹

Shigeki Nimori

National Institute for Materials Science

Abstract:

Magnetochemical synthesis of a polythiophene in a nematic liquid crystal electrolyte was carried out. The polymer shows good redox property evaluated with a cyclic voltammetry. Electrochemical polymerization of the monomer in a nematic liquid crystal electrolyte without magnetic field affords a polymer having a Schlieren texture. The polymer thus synthesized in the liquid crystal electrolyte under the magnetic field (8 T) shows “linear polarized dichroic electrochromism”

Keywords: high magnetic field, NMR, magnetic order, Haldane gap, hybrid magnet

E-mail: gotoh@ims.tsukuba.ac.jp

1. はじめに

磁場下において、ネマチック液晶を電解液としたセル中でビチオフェンの電解重合を行った。得られたサンプルは「直線偏光二色性エレクトロクロミズム」を示した。

2. 実験方法

電解重合は、電解液にモノマーを溶解し、これに電位を印加する極めて単純な方法である。本研究ではモノマーとしては比較的長い形状をもち、さらに今回用いるネマチック液晶電解液と相溶性が良好で、ネマチック液晶の配列に沿いやすいビチオフェンをモノマーとして用いた。これをヘキシルシアノビフェニル(6CB)に溶解し、支持塩としてテトラブチルアンモニウムパークロレートを加え、ネマチック液晶電解液を作成した。これを0.2 mmのテフロンスペーサーを2枚のITO透明導電性ガラスで挟んだセル中に流し込み、液晶状態であることを確認した後に、マグネット中に設置し、さらに磁場を印加した後、4 Vの電圧を8T磁場を印加し磁場下で電解重合を行った。

3. 結果と考察

電解重合で得られたポリマーは、支持塩を溶解したアセトニトリルのような光学的に等方的な電解液中で、導電性高分子の電気化学的ドーピング-脱ドーピングに基づく「エレクトロクロミズム」を示す。このエレクトロクロミズムを示すポリマーは電気化学的に1 V以下の低電位を印加することにより、ポリマーの発色を簡便に変えることができる。ここではドーピングの程度の違いにより、ラジカルカチオンおよびジカチオンの状態が高分子鎖中に存在し、その結果バンド構造が特定の電位で変わるため発色の変化が生じる。今回の研究で合成したポリマーも脱ドーピング状態で赤色、ドーピング状態で青色を示した。またポリマーは良好なレドックス特性を示した。そこで偏光吸収スペクトル測定を行いながら、電気化学的方法でドーピング-脱ドーピングを行った。その結果、磁場印加方向とその垂直方向で光吸収に差が見られた。さらに特定の波長で繰り返し印加電圧を変化させることで、繰り返しの光吸収の変化も見られた。そして磁場配向を行った方向とその垂直方向では直線二色性を示した。

4. まとめ

液晶を用いた磁場電解重合を行い、直線偏光二色性エレクトロクロミズム現象を確認した。

独立行政法人 物質・材料研究機構 NIMS ナノテクノロジー拠点
極限環境領域 NMR ファシリティー
2007 年度 成果報告書 (委託事業および自主事業)

ハルデン磁性体 $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ の強磁場 NMR

High-Field NMR study on the Haldane compound $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$

物質・材料研究機構 端 健二郎、辻井 直人、清水 禎、後藤 敦、大木 忍、北澤 英明
Kenjiro Hashi, Naohito Tsujii, Tadashi Shimizu, Atsushi Goto, Shinobu Ohki, and Hideaki Kitazawa
National Institute for Materials Science

Abstract:

^{51}V -NMR measurements of the Haldane compound $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ at 30 T have been performed by using a hybrid magnet installed at National Institute for Materials Science. The NMR spectrum begins to split at 12K with decreasing temperature. The temperature at which the NMR spectrum begins to split well agrees with the temperature at which the magnetization takes the minimum. The splitting of the NMR spectrum gives microscopic evidence for the presence of the field-induced antiferromagnetic ordering. The splitting has grown uniformly with decreasing temperature, suggesting that the transition is of second order and the magnitude of the ordered moment is uniform. The upper limit of the magnitude of the ordered moment was estimated from dipole field calculations.

Keywords: high magnetic field, NMR, magnetic order, Haldane gap, hybrid magnet

E-mail: HASHI.Kenjiro @nims.go.jp

1. はじめに

低次元構造を持つ磁性絶縁体化合物では、電子スピンの振る舞いは量子効果の影響を大きく受けていることが知られている。特に、非磁性基底状態と磁性励起状態との間にエネルギーギャップを持ついわゆるスピンギャップ磁性体と呼ばれる物質群は、エネルギーギャップを外部磁場によって閉じると古典スピンでは説明することができない様々な磁場誘起秩序状態を示し、興味を持たれている。ハルデンギャップ磁性体はこのようなスピンギャップ磁性体の一種で、反強磁性相互作用を持つ整数スピンの1次元的に整列し、量子効果によって非磁性基底状態と磁性励起状態との間にエネルギーギャップを持つ磁性体である。しかし、多くのハルデンギャップ磁性体では、ギャップが大きく通常の磁場では閉じることが難しいことや1次元鎖間の磁氣的相互作用が小さいために磁場誘起磁気秩序は数例を除いて観測されていない。このような状況の中でスピンギャップが比較的小さく、鎖間の磁氣的相互作用も大きな $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ が発見された[1]。 $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ は Ni^{2+} イオンが c 軸方向に一次元鎖を形成するハルデン化合物であり、 Ni^{2+} イオンを非磁性元素で不純物置換することによって反強磁性秩序を示す。さらに、この物質はおよそ 20T 以上の強磁場下で磁化の温度変化がカスプ状の極小を示し、磁場誘起反強磁性秩序を起こしている可能性が指摘されている[2]。しかし、実験の困難さから磁場誘起反強磁性秩序に関しては磁化以外の測定は行われていない。そこで、磁場誘起反強磁性秩序の存在を微視的な観点から明らかにするために、物材機構が所有するハイブリッド磁石を用いて 30 T での強磁場 NMR 測定を行った。[3]

2. 実験方法

粉末 $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ は PbO , NiO , V_2O_5 を固相反応させることにより得た。粉末 X 線回折から単相であることが確認できた。NMR 測定には 6.3T の磁場下で配向させスタイクキャストで固定した磁場配向試料を用い、磁場は c 軸と平行に印加した。実験はハイブリッド磁石を用いて 30T において ^{51}V -NMR スペクトルの温度変化の測定を行った。また比較のために同様の測定を、磁場誘起相転移が起きない 11.7T においても行った。

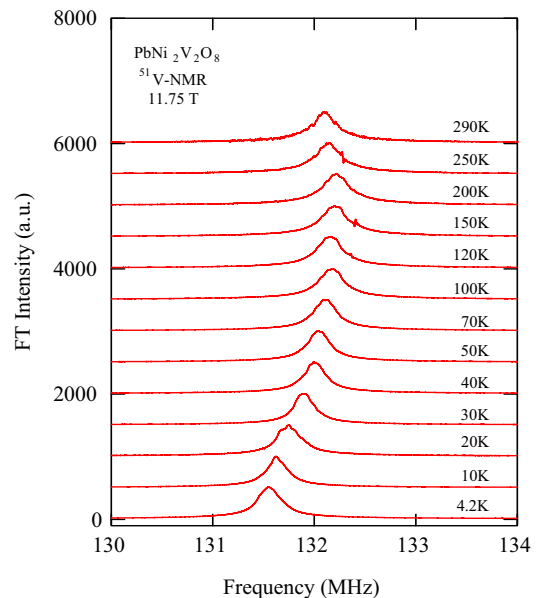


Fig. 1 Temperature dependence of ^{51}V -NMR spectra at 11.7T.

3. 結果と考察

図1に11.7Tにおける ^{51}V 核をプローブとしたフーリエ変換NMRスペクトルの温度変化を示す。全温度域で対称な1つのピークを示し、温度の低下とともにシフトは0に近づいている。このことは温度の低下に伴い非磁性状態に近づいていくハルデン磁性体の振る舞いとして説明できる。このようなNMRスペクトルは強磁場下では異なった振る舞いを示す。図2に30Tにおける ^{51}V -NMRスペクトルの温度変化を示す。15K以上の温度では1つのピークであったスペクトルは12Kで2つに分裂しはじめ、3Kまで温度の低下に伴い分裂幅は広がり続けた。図3に30Tにおける共鳴周波数の温度変化を示す。15Kまでは温度の低下に伴い共鳴周波数は低周波側にシフトし、低磁場における測定結果と一致している。しかし、12Kでスペクトルは分裂を始め、3Kで分裂幅は $1.6 \pm 0.1 \text{ MHz}$ に達する。スペクトルが分裂を始める温度は磁化がカスプ状の極小値をとる温度と一致しており、磁場誘起反強磁性秩序の存在を裏付けている。スペクトルの分裂は内部磁場の存在を示しており、これが秩序した磁気モーメントによる双極子場の分布に起因すると考えると秩序した磁気モーメントの大きさを見積もることができる。

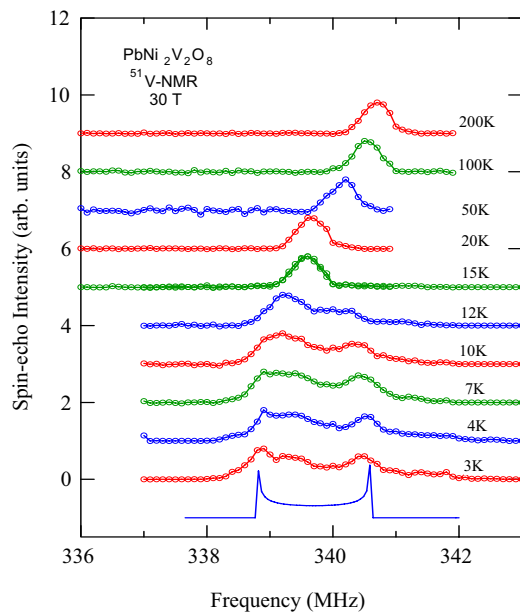


Fig.2 Temperature dependence of the NMR spectra at 30T.

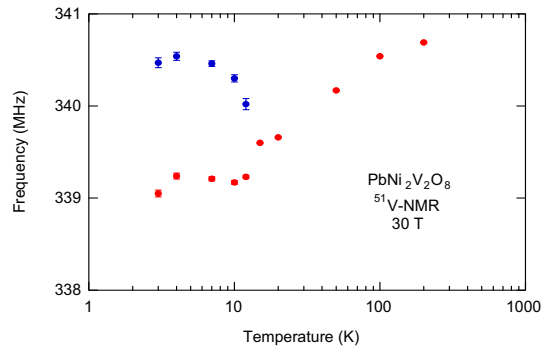


Fig. 3 Temperature dependence of the resonance frequency at 30T.

$\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ において磁場誘起磁気秩序状態の磁気構造は明らかではないが、磁性イオンである Ni^{2+} を非磁性イオンである Mg^{2+} で置き換えたことにより生じる不純物誘起磁気秩序状態の磁気構造と同じ磁気構造を取ると仮定する。また磁気異方性から磁気モーメントはc軸に垂直に向いていると考えられる。このような仮定に基づいて得られた、スペクトルのシミュレーション結果を図2に示す。またシミュレーションよりスペクトルの分裂幅 ΔH は磁気モーメントの大きさ m に依存し、 $\Delta H[\text{kHz}] = 817 m [\mu_B]$ の関係があることがわかった。3Kにおけるスペクトルの分裂幅が $1.6 \pm 0.1 \text{ MHz}$ であることから秩序した磁気モーメントの大きさは $1.9 \pm 0.1 \mu_B$ と見積もられる。これはESRの測定結果($S=1, g=2.2$)からの期待値よりも小さい。また、不純物誘起秩序のモーメントの大きさは $0.9 \mu_B$ と報告されており、不純物誘起磁気秩序と磁場誘起磁気秩序によって磁性の回復機構の違いを反映していると考えられる。

4. まとめ

ハルデン化合物 $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ の ^{51}V -NMR測定を行なった。低磁場では全温度域で1つのピークからなるスペクトルが、30Tでは12K以下で2つのピークに分裂することを見出した。スペクトルが分裂する温度は磁化が極小値をとる温度と良く一致し、磁場誘起反強磁性秩序の存在を示した。

Reference

- [1] Y. Uchiyama, Y. Sasago, I. Tsukada, K. Uchinokura, A. Zheludev, T. Hayashi, N. Miura, and P. Boni: Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 632.
- [2] N. Tsujii, O. Suzuki, H. Suzuki, H. Kitazawa, and G. Kido: Phys. Rev. B 72 (2005) 104402.
- [3] K. Hashi, N. Tsujii, T. Shimizu, A. Goto, S. Ohki, and H. Kitazawa: J. Phys. Soc. Jpn. 76 (2007) 064705.

光ポンピング法を用いた核スピン偏極器の開発 VI

Development of a nuclear spin polarizer with the optical pumping method: VI

(独) 物質・材料研究機構, (独) 科学技術振興機構 さきがけ 後藤 敦
Atsushi Goto

National Institute for Materials Science and Japan Science and Technology Agency, PRESTO

(独) 物質・材料研究機構 清水 禎, 端健二郎, 大木 忍, 瀧澤智恵子
Tadashi Shimizu, Kenjiro Hashi, Shinobu Ohki and Chieko Takizawa
National Institute for Materials Science

Abstract:

We have studied polarization transfer dynamics in optically oriented nuclear spins in semi-insulating compound semiconductor InP:Fe in order to examine internuclear couplings in hyperpolarized nuclei.

Keywords: dynamic nuclear polarization, optical pumping, double resonance, cross polarization, indium phosphide

E-mail: goto.atsushi@nims.go.jp

1. はじめに

固体中の偏極核スピンは NMR や偏極中性子散乱などの先端計測・分析や原子核実験において高感度な観測プローブとして期待されています。一方、近年の半導体スピントロニクス研究の進展に伴い、半導体における超偏極に注目が集まっています。このような状況を背景に、私達は半導体をはじめとした固体における偏極核スピンの生成と制御のための技術開発を進めています[1]。

本年は、化合物半導体中に光ポンピング法によって生成された偏極核スピン系の局所環境を調べるため、核スピン間の偏極移動のダイナミクスを調べました。その結果、偏極核スピン系の局所環境の詳細が明らかとなりました[2]。

2. 実験方法

図1に、本測定で使用した光ポンピング二重共鳴システムのブロック図を示します[1]。半絶縁性化合物半導体 InP:Fe のウェハ状試料を、6.3 T の磁場中に置かれたクライオスタット内に(100)面が磁場に垂直になるように設置し、円偏光した近赤外光を表面に垂直（磁場に平行）に照射します。

図2は、この測定で使用したパルスシーケンスを示しています。X はリン核 (^{31}P)、Y はインジウム核 (^{115}In)、IR は近赤外光をそれぞれ表します。最初に 8 つの 90 度パルスからなる櫛パルスを X 核と Y 核それぞれに印加します。これにより熱平衡時の偏極（初期偏極）が消去されます。 τ_L の間に照射される励起光は X 核と Y 核の偏極をもたらします。光ポンピングによって生じた Y 核の超偏極は、2 つ目の櫛パルスにより消滅しますが、その直後の交差分極により X 核から偏極が転写されるため、再び Y 核の偏極が生じます。Y 核の偏極は最終的に自由誘導減衰信号（FID）として検出されます。

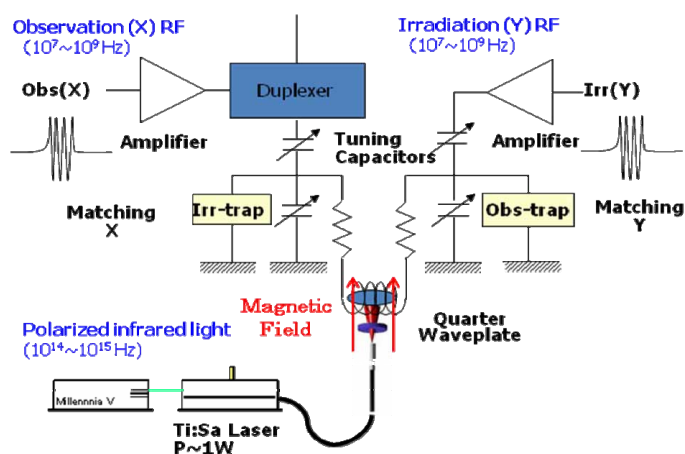


Fig. 1 Experimental setup for optical pumping double resonance measurements

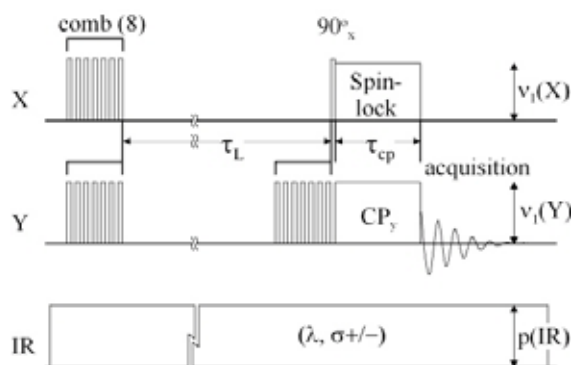


Fig. 2 Pulse sequence for optical pumping / cross polarization experiments. Horizontal and vertical axes correspond to time and intensity of each pulse, respectively. “IR” represents infrared light.

測定は 10K において行い、励起光の波長と偏光は、リン核の偏極が最大になる 890 nm および σ^+ に設定しました。また、励起光の有効照射時間 τ_L は 150 秒としました。リン核のスピンの格子緩和時間は 10K において数時間であるため、光が照射されていないバルク部分においては、最初の櫛パルスによって消滅した X(リン)核の偏極は $\tau_L=150$ 秒程度では回復せず、Y 核への転写も生じません。一方、光照射部分では、光ポンピング効果により X(リン)核の偏極が生成され、交差分極によって Y 核に転写されます。その結果、光ポンピングによって生成された超偏極からの信号のみが観測されます。交差緩和時間 T_{IS} は、インジウム核の偏極度に比例した Y 核の信号積分強度を接触時間 (τ_{CP}) に対してプロットした曲線をフィットして求めました。

3. 実験結果と考察

得られた交差緩和時間の測定結果に対して、交差分極スペクトル密度の解析結果との比較を行うことにより、偏極核スピ間に働く相互作用を調べました。その結果、観測された T_{IS} はかなり短く、常在する核スピンの双極子相互作用だけでは説明できないことが分かりました。そこで、電子スピンを介した間接型相互作用(J_{IS} 、図 3 参照)を導入して解析を行った結果、kHz オーダーの大きさをもつ J_{IS} の存在を仮定することで実験結果を説明できることが分かりました。また、この結果から間接相互作用の異方性についての知見も得られました。

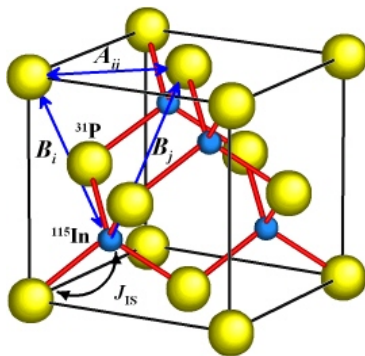


Fig. 3 Crystal Structure of InP and a network of internuclear couplings. A_{ij} and B_i are homo- and heteronuclear dipolar couplings, respectively, and J_{IS} is an indirect heteronuclear coupling between neighboring nuclei.

4. まとめ

化合物半導体中に光ポンピング法によって生成された偏極核スピン系における相互作用を調べるため、鉄をドーブしたインジウムリンを対象に核スピンの偏極移動のダイナミクスを調べました。その結果、偏極核スピン系の相互作用の詳細が明らかとなりました。

本研究を行うに当たり貴重なご助言を頂いた、品川秀行、藤戸輝昭、木戸義勇の各氏に感謝いたします。また、著者の一人である清水は NIMS 国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点 (文部科学省「世界トップレベル国際研究拠点形成促進プログラム」) の援助に感謝いたします。端は科学研究費補助金 (日本学術振興会) の援助に感謝いたします。大木は NIMS ナノテクノロジー拠点プロジェクト (文部科学省「先端研究施設共用イノベーション創出事業」) の援助に感謝いたします。瀧澤は JST 戦略的創造研究推進事業の援助に感謝いたします。

参考文献

- [1] A. Goto, S. Ohki, K. Hashi and T. Shimizu, Review of Scientific Instruments **77**, 093904 (2006).
- [2] A. Goto, K. Hashi, T. Shimizu and S. Ohki, Physical Review B **77**, 115203 (2008).

930MHz 超高速スピニング安定システムの開発

Development of the 1GHz class High-resolution NMR spectrometer system

日本電子（株） 高杉憲司、根本貴宏、穴井孝弘

Takahiro Nemoto, Kenji Takasugi, , Takahiro Anai
JEOL Ltd.

物質・材料研究機構 木吉 司、吉川正敏、丹所正孝、清水 禎

Tsukasa Kiyoshi, Masatoshi Yoshikawa, Masataka Tansho, Tadashi Shimizu
National Institute for Materials Science

Abstract:

Magic angle spinning (MAS) controlling system was improved and tuned for 930MHz highest field NMR system. Further, MAS control system were developed by using PID control sequence and applied for solid NMR solution measurements. As a result, it is concluded that this MAS system has enough specifications for achievements of high-resolution NMR experiments.

Keywords: High magnetic field, SCM、NMR、930MHz、MAS controller

E-mail: anai@jeol.co.jp

1. はじめに

2006年度、物質・材料研究機構 強磁場研究センター、日本電子（株）は 930MHz 高分解能固体 NMR システムを開発した。本装置は世界最高磁場(21.6T)の固体高分解能 NMR システムとして稼動しており、高分解能スペクトルを必要とする生体高分子測定や無機物質に対応することが期待されていた。

今年度は、固体 NMR 測定において行われるマジックアングルスピニング(MAS)、超高速試料回転下において長期的な安定回転を確保するためのシステムとその評価を行ったので報告する



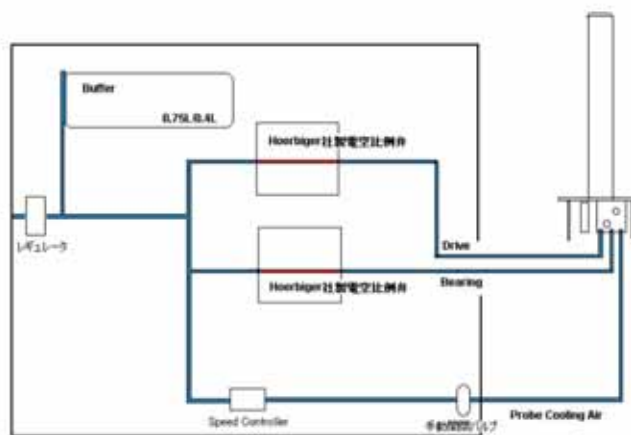
MAS controller system outline.

2. 実験

21.6T 超伝導マグネット、分光計、固体 NMR 検出器で構成される 930MHz 高分解能 NMR スペクトロメータを高度に並列化された分光計制御ソフトウェアとパルスプログラムを MAS ユニットに最適化し、MAS に必要なユニットおよび制御ソフトを開発し ^{13}C 核の実験・評価を実施した。

以下に MAS システムのブロック図を示す。MAS はサンプル管を圧縮空気で支持するためのベアリングと試料管を高速で回転させるためのドライブから構成さ

れている。今回は、この回転を 0.01%の誤差で制御し、またそれに必要な、PID 制御の最適化を行った。



Front view of MAS controller system.

3. 実験結果と考察

まずは、回転安定度に関して考察する。回転数は設定回転数 23kHz に対して、 $\pm 2\text{Hz}$ すなわち 0.01%の誤差で作動することが確認できた。

次に ^{13}C を観測核とし、23kHz で MAS を行っているもとで、NMR スペクトルが得られるかの確認をした。図 1 は MAS 下で得られた、HMB のスペクトルである。これにより、MAS システムのもとで、安定かつ精度の良い、スペクトルが得られることを確認した。

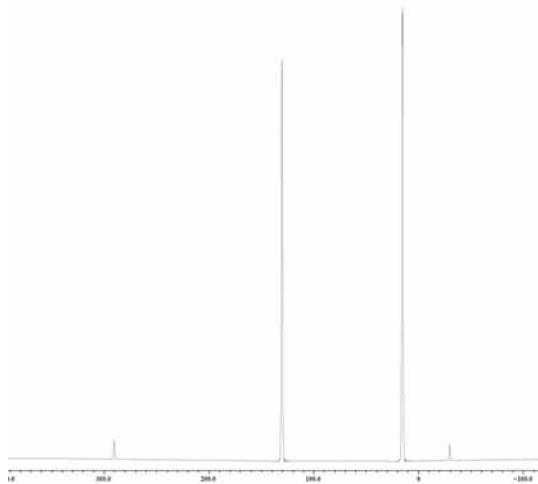


Fig.1 CPMAS spectrum of HMB at 23kHz spinning speed.

4. まとめ

世界最高磁場の 930MHzNMR 装置を制御するための MAS システムの開発を行った。これらのシステムは安定かつ高精度に制御され、安定した NMR スペクトルを得ることが可能となった。

今後は、さらに多様な NMR 測定等にこのシステムを適用することで、固体 NMR 研究、先端 NMR 応用技術開発等へ貢献することが期待される。

磁性転移前後における K_n/NaK -FAU(1)の内部局所環境変化

^{27}Al NMR Property of K_n/NaK -FAU(1)

群馬高専 五十嵐睦夫

M. Igarashi

Gunma National College of Technology

東京工業大学 山道桂子

K. Yamamichi

Tokyo Institute of Technology

大阪大学大学院理学研究科 中野岳仁, 野末泰夫

T. Nakano, Y. Nozue

Graduate School of Science, Osaka University

物質・材料研究機構 清水禎, 後藤敦, 端健二郎

T. Shimizu, A. Goto, K. Hashi

National Institute for Materials Science

Abstract:

^{27}Al NMR spectrum of low silica X-type zeolite loaded with potassium has been examined for several loading levels of potassium. Positively shifted component is observed only for the sample with no ferrimagnetic transition. This feature pointed out a possibility that the electron wave function corresponds to Fermi level changes its position to the framework of zeolite after vanishing of ferrimagnetic transition.

Keywords: low silica X, zeolite, ferrimagnetism, potassium, ^{27}Al NMR

E-mail: igarashi@nat.gunma-ct.ac.jp

1. はじめに

ゼオライト結晶に存在する原子サイズの空隙（ケージ）には外来のアルカリ金属を吸着させることができ、LTA 構造では強磁性[1]、SOD 構造では反強磁性[2]、Low Silica タイプの FAU 構造ではフェリ磁性[3]といった磁性が見出される。残念ながら結晶構造等と発現磁性との因果関係はまだはっきりしておらず、核位置の局所的な知見が得られる NMR が積極的な役割を担うことを期待している。

我々はこの数年来、フェリ磁性転移を示す FAU 構造を検討対象としている。一昨年に引き続いた昨年度の研究[4]においては、カリウム濃度が磁性転移を起こす狭い濃度範囲の中心近くにある場合と、高濃度限界で磁性転移

を示さない場合について比較を行った。フェリ磁性転移が起こる濃度では ^{27}Al 核の NMR スペクトルがほとんどシフトしないのに対し、濃度を増やして飽和濃度になると高周波数側へのシフトを示す成分が現れることがわかった。以上の結果を受け、今年度は既検討の濃度領域の周辺について K の吸着量を変化させ、 ^{27}Al 核の NMR スペクトルを観測することにした。その結果を報告する。

2. 実験方法

試料の母体となるのは、low silica X と呼ばれるタイプのゼオライトである。ソダライトケージおよびスーパーケージと呼ばれる原子サイズの空隙が互いにダイヤモンド構造に配列したフレームを持つ。その構造スケッチを Fig. 1 に示す。図中の線分同士の交点に Si もしくは Al が酸素原子を介して配置されている。そういう構造に対し、今回も化学組成が $Na_4K_nAl_{12}Si_{12}O_{48}$ であるようにカチオン比率を調整して母体試料とした。先例[3]にならってそれを NaK -FAU(1) と記す。ここで、括弧内の数字は Si/Al の数密度比である。

測定対象試料はいずれも、上記の母体試料を真空加熱脱水してケージを空にしてから外来 K 原子を気相吸着させたものである。組成は K_n/NaK -FAU(1) と表示する。ここで、n はスーパーケージあたりとした吸蔵量を示す。これまでの試料に加えて合計 4 種類の濃度のもを用意した。試料の濃度とフェリ磁性転移温度の概要を Fig. 2 に示す。残念ながら試料の結晶構造解析はできていないが、LTA の状況[5]と同様だとすれば、複数サイト (Fig. 1 参照) のカチオンからクラスターが形成されていると考えられる。

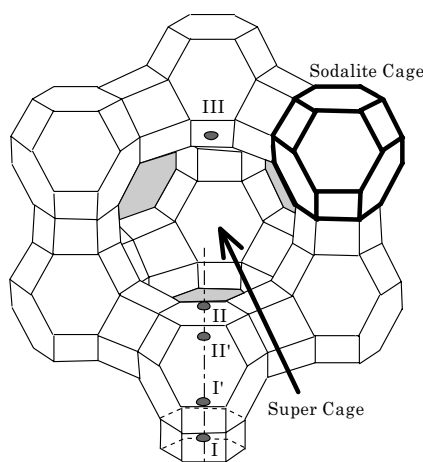


Fig.1 Schematic illustration of crystal structure of low silica X-type zeolite. The sites for Si and Al exist at the cross points of the framework. Small circles in the figure correspond to the typical cation sites.

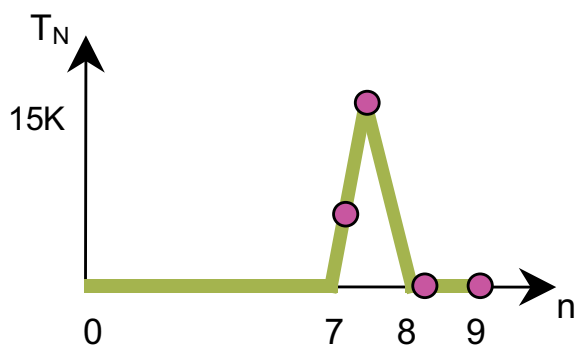


Fig.2 Schematic illustration for temperature of ferrimagnetic transition T_N versus concentration of potassium n per supercage of low silica X type zeolite. Ferrimagnetic transition occurs only for small range of n . Small circles in the figure correspond to n of the samples.

^{27}Al 核の NMR の測定には、強磁場施設の 6.4 T の高分解能 NMR 装置を用い、スピンエコー信号をフーリエ変換することによりスペクトルを得た。ゼロシフト周波数は 70.37MHz 付近であった。

3. 実験結果と考察

^{27}Al 核の NMR スペクトルの例を Fig. 3 に示す。飽和濃度の場合($n \sim 9.0$)には既に報告したように、ピークは他の試料とほとんど同じ位置にありながらスペクトルの重心は高周波数側へ明らかにずれている。いわば図中白抜き右矢印のように高周波数側へ裾野を拡張したようなスペクトル形状になっており、正の方向へシフトする成分が出現したことを意味すると解釈している。残念ながら、そのシフト成分をスペクトル全体からどのように分離すべきかについて具体的なモデルは確定できていないが、昨年度に行った試みの解析[4]によれば、フィッティングには最低 4 つのガウス関数が

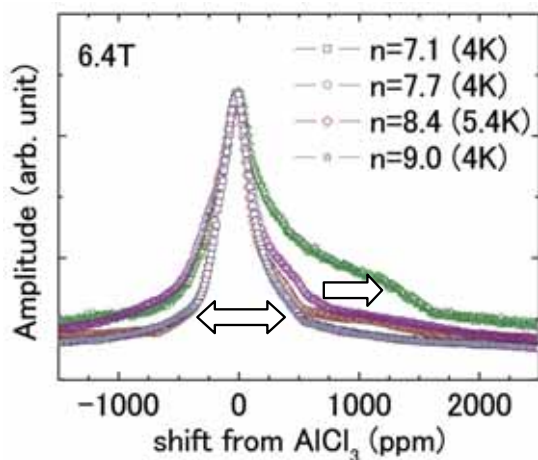


Fig.3 ^{27}Al NMR spectra of the samples. Only for the sample with $n=9.0$, the right hand side of the spectrum extends to the higher frequency direction while the peak still keeps the original position.

必要であった。そして、裾野に対応する成分のみは明らかに温度依存性が他成分とは異なっており、相対的な NMR シフトを単位体積あたりの磁化率に対してプロット (いわゆる $K-\chi$ プロット) してみるとほぼ直線的な振る舞いを示すことを確認している[4]。この裾野成分は、アルカリ原子クラスターの電子波動関数がゼオライトのフレームワークと重なりを持ったことによるフェルミ接触相互作用を経由したものであるとしてよいと考えている。

一方、フェリ磁性転移する吸着濃度周辺($7.1 < n < 8.4$)の試料の場合にはスペクトルの重心はほとんどシフトなしのままであり、図中白抜き両矢印のように線幅のみが変化する。これは、 ^{27}Al が配置されたフレームワークに対してクラスターの電子波動関数がほとんど重なりを持たず、磁化の作る双極子磁場のみを及ぼしていることを意味する。そんななか、実はフェリ磁性転移消失直後の濃度である $n = 8.4$ の試料になるとスペクトルはわずかに正周波数側に肩を持ち、わずかながらシフト成分が顔を出したようにも見える。このことから考えても、フェリ磁性転移がなくなるのとタイミングを合わせるようにしてフェルミエネルギーを持つ電子がアルカリ原子クラスター内からフレームワークに分布したものへと移っていくことが示唆されているように思われる。詳細な濃度変化を追えば、この推測を裏付けることが可能かもしれない。

4. まとめ

K を吸蔵してフェリ磁性転移を起こす FAU 型ゼオライト $\text{K}_n/\text{NaK-FAU}(1)$ について、 ^{27}Al 核の NMR スペクトルの K 濃度変化を検討した。その形状変化から、フェリ磁性転移を起こす際のフェルミエネルギー電子はケージ内に存在する可能性が高いのに対し、転移が観測されなくなる高濃度ではフレームワークまで分布が広がっていることが示唆された。

【参考文献】

- [1] Y. Nozue, T. Kodaira and T. Goto, Phys. Rev. Lett. **68** (1992), p. 3789.
- [2] V.I. Srdanov, G.D. Stucky, E. Lippmaa and G. Engelhardt, Phys. Rev. Lett. **80** (1998), p. 2449.
- [3] T. Nakano, K. Goto, I. Watanabe, F.L. Pratt, Y. Ikemoto and Y. Nozue, Physica B **374-375** (2006), p. 21.
- [4] M. Igarashi, K. Yamamichi, T. Nakano, Y. Nozue, T. Shimizu, A. Goto and K. Hashi, TML Annual Report, 2006, p. 99.
- [5] T. Ikeda, T. Kodaira, F. Izumi, T. Kamiyama and K. Ohshima, Chem. Phys. Lett. **318** (2000), p. 93.

磁場強度が揺動する磁場における高分解能 NMR 測定法の研究

High-Resolution NMR with Resistive and Hybrid Magnets

京大・理 飯島隆広、竹腰清乃理

Takahiro Iijima, Kiyonori Takegoshi

Kyoto University

物質・材料研究機構 端健二郎、藤戸輝明、清水 禎

Kenjiro Hashi, Teruaki Fujito, Tadashi Shimizu

National Institute for Materials Science

Abstract:

A method for compensating effect of field fluctuation is examined to attain high-resolution NMR spectra under an unstable magnetic field. In this method, time dependence of electromotive force induced for a pickup coil attached near a sample is measured synchronously with an acquisition of NMR. Observed voltage across the pickup coil is then converted to field fluctuation data, which is used to deconvolute NMR signals. The feasibility of the method is studied by ^{79}Br MAS NMR of KBr under a 30 T magnetic field of a hybrid magnet. Twenty single-scan NMR signals were accumulated after the manipulation, resulting in a spectrum of a single main peak with its spinning sidebands.

Keywords: Hybrid magnet, High-resolution NMR, Field fluctuation

E-mail: takeyan@kuchem.kyoto-u.ac.jp

1. はじめに

NMR 用の強磁場磁石の候補としては超伝導磁石、水冷銅磁石、ハイブリッド磁石がある。このうち、磁場の安定度が良い超伝導磁石がこれまで高分解能 NMR に用いられてきたが、その磁場強度はせいぜい 22-23 T である。そこでさらに強力な磁場を発生できる水冷銅磁石やハイブリッド磁石などが、高分解能 NMR 用の磁石として期待される。しかし、これらの強磁場の安定度は悪く、高分解能 NMR に用いることは一般的でなかった。つまり、このような磁石で高分解能 NMR スペクトルを測定するには、磁場揺動の影響を取り除くことが必須である。そこで、本研究では、ピックアップ・コイルを用いた磁場揺動に伴う誘導起電力の測定と NMR 測定とを同期測定することにより、NMR 信号における磁場揺動成分をより正確に補正する方法を提案し、実際に、物質・材料研究機構に設置されている 30 T のハイブリッド・マグネットにて KBr の ^{79}Br MAS NMR の高分解能 NMR スペクトルを測定することで、本法の妥当性を検証した。

2. 実験方法

NMR 測定は物質・材料研究機構に設置されているハイブリッド・マグネット(14 T 水冷銅マグネットと 16 T の超伝導マグネットによる 30 T)を用い、4 mm ϕ MAS プローブに 0.435 mm ϕ Cu 線を 40 mm ϕ の NMR プローブのシールド管に長さ 40 mm にわたり 80 ターンで巻きつけたピックアップ・コイルを用いて磁場揺動による誘導起電力を測定した。KBr の ^{79}Br MAS NMR スペクトルは Thamway 社製分光器を用い、共鳴

周波数 322.97 MHz で測定を行った。MAS 周波数は 15.5 kHz であった。磁場揺動の補正処理は我々がたてた理論式に従い自作した Fortran プログラムで行った。

3. 実験結果と考察

図 1 (a-i) と (a-ii) に 30 T のハイブリッド・マグネットにて測定した ^{79}Br MAS NMR のシングル・ショットの自己誘導減衰とその Fourier 変換スペクトルをそれぞれ示す。メイン・ピークは 6 kHz 付近のピークであり、このピークから MAS 周波数 ν_r の整数倍だけ離れた位置にスピニング・サイドバンドが現れている。磁場揺動のため、位相の揃っていない成分(メイン・ピークの脇にある負の強度を持ったピークなど)が検出されている。図 1(e) に 20 個の信号を積算した自己誘導減衰とスペクトルを示す。自己誘導減衰は図 1(a) に比べて速く減衰しており、積算された信号にはたくさんの異なる周波数成分が含まれていることが分かる。図 1(d) に、20 個の信号を理論式に従い補正・積算を行ったデータを示す。図 1(d-ii) のスペクトルのメイン・ピーク及びスピニング・サイドバンドの位置は、図 1(c-ii) のシングル・ショットのピーク位置と同一であり、本法により揺動磁場の影響を取り除く事が出来ることを示すことが出来た。

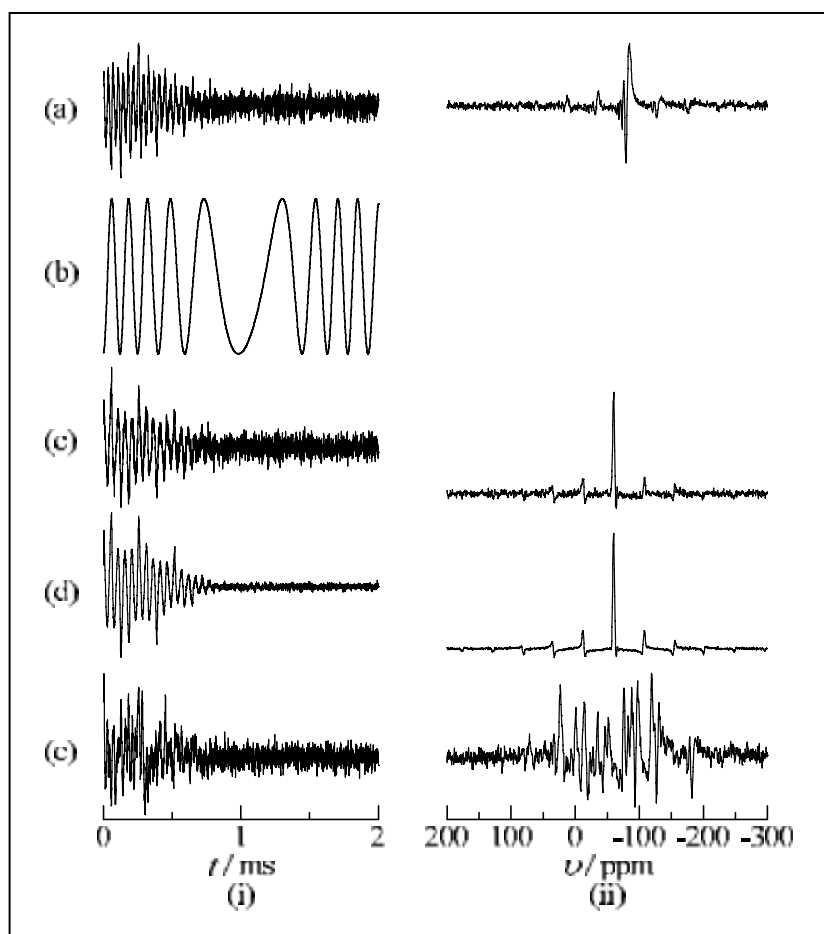


Fig1: Free induction decays (i) and the corresponding Fourier-transformed spectra (ii). (a) shows a MAS NMR signal of ^{79}Br in KBr measured with the hybrid magnet at 30 T. (b) represents the compensation signal for (a) obtained using data of the induced electromotive force. (c) shows the compensated signal obtained by the present scheme with signals (a) and (b). (d) and (e) show the accumulation of twenty compensated (d) and raw signals (e), respectively.

Hydrogen Bonding and Surface Structure of Polymer Materials Characterized by Solid-State NMR spectroscopy

Fumitaka Horii, Qing Luo, Masafumi Kusaka, Yasumasa Kanie,
Daisuke Iwata, Yohei Kiuchi, Asako Hirai

*Institute for Chemical Research, Kyoto University
Uji, Kyoto 611-0011, Japan*

Shinobu Ohki, and Tadashi Shimizu

*Advanced Nano Characterization Center
National Institute of Materials Science
3-13 Sakura, Tsukuba, Ibaraki 305-0023, Japan*

I. Introduction

Since the development of the CP/MAS method by Schaefer *et al.* in 1975,¹⁾ more than 30 years have passed with many remarkable progresses in hardware and software for high-resolution solid-state NMR spectroscopy. We started high-resolution solid-state ¹³C NMR studies of solid polymers including different types of native celluloses in 1981 by using a JEOL FX-100 spectrometer operating at an electromagnetic field of 2.35 T. Since then, we have been contributing to the clarification of the crystalline-noncrystalline structure of crystalline and liquid crystalline polymers, structure and structure formation of native cellulose, the conformation and hydrogen bonding in poly(vinyl alcohol) (PVA) materials with different tacticities, and dynamics of polymers in the crystalline and noncrystalline states. In this paper, we focus our attention on the characterization of hydrogen bonding for PVA and native cellulose including the characterization at a super-high magnetic field and by quantum chemistry calculations. Moreover, the surface structure of cellulose nanofibers and other polymeric materials, which was characterized by surface high-resolution NMR newly developed, is briefly reported.

II. Intramolecular and intermolecular hydrogen bonding (1) Poly(vinyl alcohol)

It is well known that the CH ¹³C resonance line splits into three lines with a chemical shift difference of about 5 ppm for solid PVA samples. Such splitting is mainly due to the crystalline component and the split lines are assigned to the CH carbons associated with two, one, and no intramolecular hydrogen bonding(s) formed in the triad sequences with the all-*trans* conformation in the order of decreasing chemical shift. This assignment seems highly plausible because the features of hydrogen bonding for different PVA samples were reasonably characterized by the detailed structure analysis based on this assignment.²⁾

It is, however, also very important to explain such splitting by using quantum chemistry calculations. We tried to simply calculate the ¹³C chemical shift values for the central CH carbons of the isolated trimer molecules of PVA composed of the *mm*, *mr*, and *rr* sequences by using Gaussian 03.³⁾ After the energy minimization, it was found that two, one, and no intramolecular hydrogen bond(s) should be respectively formed for the *mm*, *mr*, and *rr* sequences as expected. Moreover, the ¹³C chemical shift values of the central CH carbons are appreciably shifted upfield in this order, being in good agreement with the experimental results. Similar calculations will be performed for the cases of the formation of two, one, and no hydrogen bond(s) in the *mm* sequence with the all-*trans* conformation.

As for the noncrystalline component, the so-called γ -*gauche* effect⁴⁾ and the possible formation of the intramolecular hydrogen bonding even in the *r* units should be considered by the existence of the *gauche* conformations at some fraction depending on each sample. We have already proposed the detailed analytical method for the CH resonance line of the noncrystalline component, which can be selectively obtained by the ¹³C *T*₁ filtering method, for each PVA sample.⁵⁾ Here, two probabilities *f*_i and *f*_a are introduced for the adoption of the *trans* conformation and the formation of the intramolecular hydrogen bonding in the possible vicinal OH groups, respectively. The CH line shape analysis conducted in terms of the nine constituent lines, which are produced by assuming the γ -*gauche* effect and downfield shifts induced by intramolecular hydrogen bonding, and statistical treatments for their intensities make possible the determination of the *f*_i and *f*_a values for different PVA samples. Here, we also examine the γ -*gauche* effect induced by the carbon or oxygen atom and the downfield shift produced by the formation of intramolecular hydrogen bonding in the *r* units by quantum chemistry calculations to establish the detailed analytical method for the noncrystalline component of PVA.³⁾

(2) Native cellulose

High-resolution solid-state ^{13}C NMR greatly contributed to the proposal⁶⁾ and the establishment of the composite crystal model that native cellulose crystals are composite crystals of two allomorphs, cellulose I_α and I_β , especially through the finding^{7,8)} of wide distributions of I_α and I_β in nature and the discovery^{9,10)} of the crystal transformation from I_α and I_β . On the basis of these contributions, recent wide-angle X-ray and neutron diffractometries proposed the crystal structures for the I_α and I_β crystal forms including the positions of the hydrogen atoms.^{11,12)} According to this analysis, appreciably different types of hydrogen bonding networks are formed among the origin chains and center chains that are respectively located at the origin and center positions in the monoclinic I_β unit cells. Moreover, another set of hydrogen bonding networks is also assumed as disordered structure whose occupancy is at a level of about 40-20 %.

Since high-resolution solid-state NMR is very sensitive even for the disordered component, we tried to characterize the hydrogen bonding structure in native cellulose crystals by mainly using solid-state ^1H CRAMPS, ^{13}C - ^1H hetero-nuclear correlation (HETCOR) NMR, and CP/MAS ^2H NMR at a super-high magnetic field.¹³⁾ First we measured ^1H CRAMPS spectra of tunicate cellulose, which has almost pure I_β form at a degree of crystallinity of about 100 %, and its OH-deuterated sample at 400 MHz and clarified the OH contributions. Since the resolution of the OH lines thus obtained is not enough to characterize the hydrogen bonding, we also measured the ^{13}C - ^1H HETCOR spectrum for tunicate cellulose at 500 MHz as shown in Figure 1. It was found that the C3 and C6 doublets, which are assigned to the carbons in the origin and center chains, have their own correlation peaks with the OH protons at sites 3 and 6, respectively. In contrast, the C2 singlet has only one correlation peak with the OH groups at site 2.

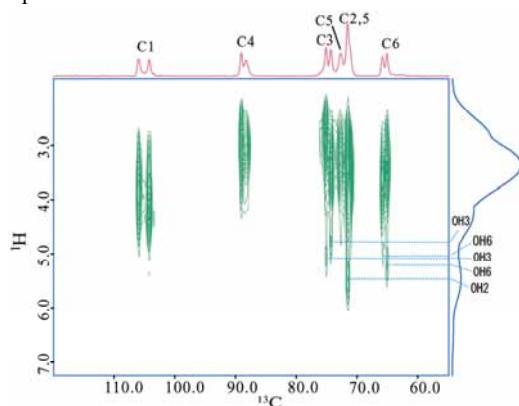


Figure 1. ^{13}C - ^1H hetero-nuclear correlation spectrum for tunicate cellulose

According to the hydrogen bonding networks proposed by the diffractometries described above, the OH groups at sites 3 and 6 form significantly different types of hydrogen bondings in the origin and center chains, in good agreement with the ^{13}C - ^1H HETCOR results. However, even OH groups at site 2 also have two types of hydrogen bondings in the respective chains, whereas only one correlation peak is observed in the HETCOR spectrum. Moreover, any possible contribution from the disordered hydrogen bonding networks could not be detected at the present level of ^1H resolution in the HETCOR spectrum.

To further increase the ^1H resolution, we tried to use CP/MAS ^2H NMR, which was very recently developed at a super-high magnetic field of 21.8 T,¹⁴⁾ because ^2H NMR is much higher in resolution than ^1H NMR. We could obtain CP/MAS ^2H NMR spectra at much higher resolution as expected for the OH-deuterated tunicate cellulose and also for the OH-deuterated *Glaucozystis* cellulose that has the I_α form at a very high I_α content of about 90 %. Now we are also developing a ^{13}C - ^2H - ^1H triple resonance probe to measure a ^{13}C - ^2H HETCOR spectra for these cellulose samples. The results will be presented at this symposium.

III. Surface structure characterized by surface high-resolution NMR

Although there are many different methods to characterize the surface structure of polymer materials, the chemical and molecular structure should be characterized in detail by solid-state NMR. However, it was very difficult to selectively measure the surface component in some polymer material by conventional solid-state NMR. We could very recently develop a new solid-state NMR by combining ^1H spin diffusion process and CP/MAS detection, which is simply called surface high-resolution (SURHIR) NMR.¹⁵⁾ In this method, pieces of fibers or films are dispersed in a simple liquid such as water with or without the addition of a small amount of surfactant and ^1H spin diffusion is induced from the surrounding medium to the polymer materials through the surface during an appropriate time for the spin diffusion. Finally, the ^{13}C detection is carried out for the ^1H magnetization produced through the ^1H spin diffusion by the CP/MAS method as a function of the spin diffusion time. Then, we can basically characterize the chemical and molecular structure, local molecular orientation, hydrogen bonding, dynamics, and so on as a function of the distance in Å from the surface which will be closely related to the spin diffusion time.

First we characterized the surface structure for cellulose nanofibers that were obtained by treating the mantle of tunicin with 60 % H₂SO₄ aqueous solution according to the method usually used. After the careful purification, the nanofibers dispersed in water were freeze-dried and then an appropriate amount of water was added to them to adjust the water content to 0.7g-water/g-cellulose. The sample thus prepared was packed in a MAS rotor equipped with spacers having seal function to suppress the removal of water during MAS. The SURHIR NMR measurements were conducted at room temperature mainly on a Chemagnetics CMX-400 spectrometer.

Figure 2 shows CP/MAS ¹³C NMR spectra for tunicate cellulose nanofibers obtained at different spin diffusion times (*t_d*) by surface high-resolution NMR. At the right side of the figure, the distance *L* from the surface is also shown which is calculated from *t_d* by assuming the one-dimensional spin diffusion process in this system. A clear increase in intensity is observed in each main resonance line with increasing spin diffusion time. This indicates that ¹H spin diffusion really occurs from the surrounding water to cellulose nanofibers through their surface. The detailed analysis for the peak intensities of the downfield and upfield lines for the C4 and C6 carbons, C4D/C6D and C4U/C6U, which are respectively assigned to the crystalline and disordered components, revealed that the disordered component is distributed in a surface area less than about 5 nm from the surface, while the well-ordered crystalline component forms the core of the nanofiber ranging from about 1-10 nm from the surface. A somewhat disordered crystalline component also exists in a surface area less than about 1 nm from the surface.

Similar SURHIR NMR measurements were also performed for the cellulose nanofibers in which the OH groups were converted to the COOH groups in the surface area. However, no resonance line could be detected for the sample when water was used as a dispersion medium probably because of the vigorous decrease in CP efficiency for the COOH groups by swelling with water. In this case a hydrophobic liquid should be used as a dispersion medium and a small amount surfactant may be sometimes necessary for better dispersion of the hydrophilic nanofibers. Here, we used *n*-decane as a dispersion medium and 1-*O*-*n*-octyl glucopyranoside (OGP) as a surfactant. In this system we could observe a resonance line assignable to the COOH groups and conclude that the COOH groups are distributed in a surface area less than about 1 nm from the surface.

We evaluated the mechanism of the ¹H spin diffusion process for each case described above. In the aqueous medium, bound water molecules are located on the surface of each cellulose nanofiber and rapid molecular or H-atomic

exchanges occur between bound water and free water molecules. Such exchanges allow the transfer of ¹H magnetization, which is selectively produced by the ¹H *T*₂ filtering, from free water to bound water and the actual ¹H spin diffusion is induced from bound water molecules to the cellulose nanofiber through the surface. The existence of free and bound water and their rapid exchanges were confirmed by DSC and ¹H *T*₂ measurements in this system, respectively.

In contrast, a small amount of surfactant is necessary for the hydrophobic medium and hydrophilic nanofiber system. Some surfactant molecules are adsorbed on the surface of the nanofiber in place of water and hydrophobic liquid molecules are bound at the hydrophobic sites of the surfactant molecules. The actual ¹H spin diffusion will occur from the bound liquid molecules to the nanofiber via the surfactant molecules in this system.

We also applied SURHIR NMR to the characterization of surface structure of different polymer materials including fibers and films. In these cases, the dispersion media and surfactants should be well selected to successfully observe the surface components in the respective samples.

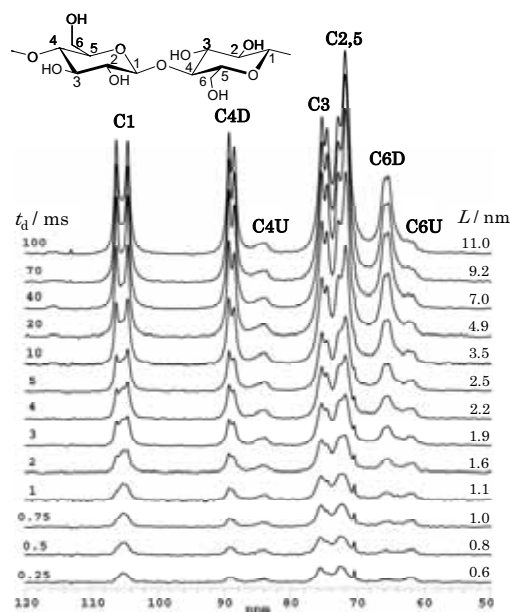


Figure 2. CP/MAS ¹³C NMR spectra of tunicate cellulose nanofibers obtained at different spin diffusion times (*t_d*) by surface high-resolution NMR.

References

- (1) Schaefer J.; Stejskal E. O.; Buchdahl R. *Macromolecules*, **1975**, *8*, 291; Schaefer J.; Stejskal E. O. *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 1031.
- (2) Yang H.; Hu S.; Horii F.; Endo R.; Hayashi T. *Polymer*, **2006**, *47* 1995.
- (3) Kiuchi, Y.; Suzuki S.; Horii, F.; Kurosu, H., to be published.
- (4) Tonelli, A. E. *NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure: The Conformational Connection*; VCH: New York, 1989.
- (5) Masuda, K.; Horii, F. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5810.
- (6) Atalla, R. H.; VanderHart, D. L. *Science*, **1984**, *223*, 283.
- (7) Horii, F.; Yamamoto, H.; Hirai A. *Macromol. Symp.*, **1997**, *120*, 197.
- (8) Imai, T.; Sugiyama, J.; Itoh, T.; Horii, F. *J. Struct. Biol.*, **1999**, *127*, 248.
- (9) Horii, F.; Yamamoto, H.; Hirai, A.; Kitamaru, R.; Tanahashi, M.; Higuchi, T. *Macromolecules*, **1987**, *20*, 2946.
- (10) Yamamoto, H.; Horii, F. *Macromolecules*, **1993**, *26*, 1313.
- (11) Nishiyama, Y.; Langan, P.; Chanzy, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 9074.
- (12) Nishiyama, Y.; Sugiyama, J.; Chanzy, H.; Langan, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 14300.
- (13) Luo, Q.; Suzuki, S.; Kanie, Y.; Horii, F.; Shimizu, T.; Tansho, T.; Takegoshi, K.; Nemoto, T.; Mizuno, T., to be published.
- (14) Mizuno, T.; Nemoto, T.; Tansho, M.; Shimizu, T.; Ishii, H.; Takegoshi, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 9683.
- (15) Kusaka, M.; Kanie, Y.; Luo, Q.; Iwata, D.; Hirai, A.; Horii, F. *Polym. Prepr., Japan*, **2007**, *56*, 1192.

生体分子と有機金属体の固体酸素¹⁷O NMR研究

A Solid-state ¹⁷O NMR Study of Metal-organic and Biological Compounds

物質・材料研究機構 山田和彦、清水禎、大木忍
Kazuhiko Yamada, Tadashi Shimizu and Shinobu Ohki
National Institute for Materials Science
理研ゲノム科学総合研究センター 山崎俊夫
Toshio Yamazaki

Protein Research Group, Genomic Sciences Center, Yokohama Institute, RIKEN

Abstract:

Solid-state ¹⁷O NMR is expected to be a useful tool for investigating biological systems such as metalloproteins and protein-protein interactions. This is because oxygen generally plays important roles in such biological activities and ¹⁷O NMR tensors exhibit large ranges depending upon a local molecular environment. In this presentation, we will present a systematic experimental and theoretical investigation of oxygen-17 EFG and CS tensors in biological solids including amino acids, peptides, and proteins. In addition, we will report a solid-state ¹⁷O NMR study of metal-organic compounds in which oxygen atoms are directly involved with metal ions. It is expected that they serve as model compounds for the future investigations of metalloproteins.

E-mail: YAMADA.Kazuhiko@nims.go.jp

Solid-state ¹⁷O Nuclear Magnetic Resonance (NMR) is expected to be a useful tool for investigating biological systems such as metalloproteins and protein-protein interactions. This is because oxygen generally plays important roles in such biological activities and ¹⁷O NMR parameters such as electric-field-gradient (EFG) and chemical shielding (CS) tensors exhibit large ranges depending upon a functional group and a local molecular environment. For example, the ranges of ¹⁷O CS tensors are distributed around approximately 1500 ppm from urea to aldehyde. Recently, by using ¹⁷O stationary, MAS, and MQMAS experiments at multiple magnetic fields combined with MO calculations, our group has presented experimental ¹⁷O NMR tensors for a series of biological compounds including amino acids, peptides, and proteins. In this presentation, we will present a systematic experimental and theoretical investigation of oxygen-17 EFG and CS tensors in biological solids. In particular, it is possible to discuss the trends and the nature for the ¹⁷O NMR tensors in comparison of the obtained NMR parameters with the already-known molecular structures. In addition, we will report a solid-state ¹⁷O NMR study of metal-organic compounds in which oxygen atoms in amino acids are directly involved with metal ions. They are very attractive small molecules since they may serve as model compounds for the future investigations of metalloproteins. This work is part of a systematic investigation of amino acids, peptides, and proteins by solid-state ¹⁷O NMR performed at RIKEN Genomic Sciences Center.

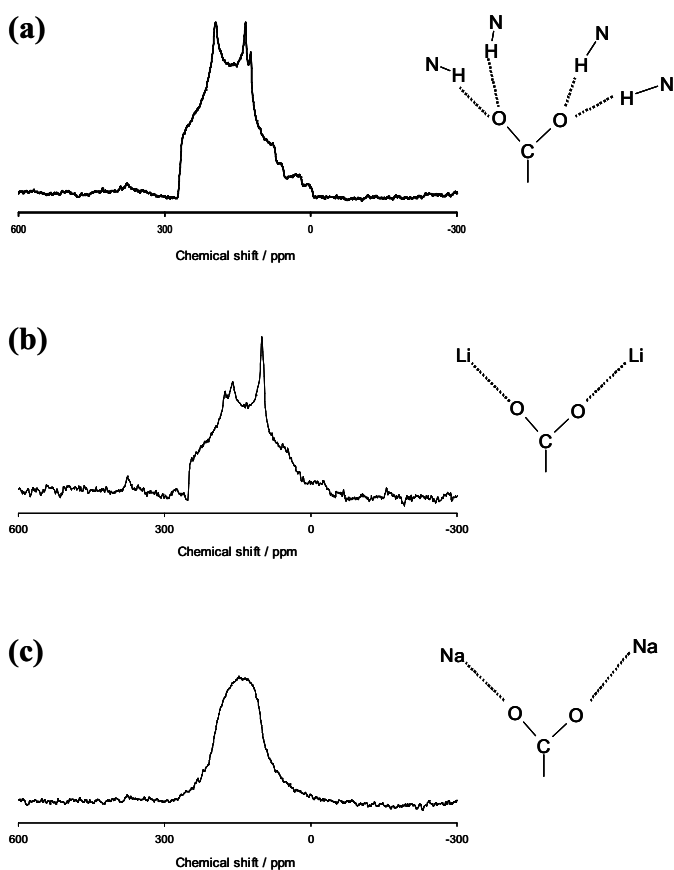


Figure 1. Experimental ¹⁷O MAS spectra for (a) [¹⁷O]-β-glycine, (b) Li₂SO₄·[¹⁷O]-glycine, and (c) NaNO₃·[¹⁷O]-glycine. Schematic representations of the corresponding intermolecular interactions around the carboxylate oxygen of glycine molecules are also given at the rights sides of the spectra.

Figure 1 shows experimental ^{17}O MAS spectra for (a) $[^{17}\text{O}]\text{-}\beta\text{-glycine}$, (b) $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot[^{17}\text{O}]\text{-glycine}$, and (c) $\text{NaNO}_3\cdot[^{17}\text{O}]\text{-glycine}$, observed at 11.7 T with sample spinning frequencies of 12-15 kHz. The analysis of these MAS spectra can yield C_Q , η_Q , and δ_{iso} for each oxygen atom in the carboxylate group of glycine molecules. Compared to the ^{17}O NMR tensors for $\gamma\text{-glycine}$, previously reported by our group, it can be found that ^{17}O NMR parameters are highly sensitive to hydrogen bonding environments. For instance, there are differences of approximately 5-8 ppm in δ_{iso} between $\gamma\text{-glycine}$ and $\beta\text{-glycine}$. This clearly demonstrates that solid-state ^{17}O NMR is useful for the investigations of polymorphs. In $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{glycine}$, the two carboxylate oxygen atoms of a glycine molecule are directly linked to Li ions. At a glance, the ^{17}O MAS NMR line shape for the $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot[^{17}\text{O}]\text{-glycine}$ is different from that of $[^{17}\text{O}]\text{-}\beta\text{-glycine}$, but the line widths are roughly similar to each other. In fact, the value of δ_{iso} is reduced to approximately 20 ppm, while the value of C_Q exhibits relatively similar value of $\beta\text{-glycine}$. Although it is well known that hydrogen bonds make it change the values of ^{17}O δ_{iso} and C_Q , the present data suggest that the effects of ion-binds on the ^{17}O NMR tensors may be different from that of hydrogen bonds. According to the molecular structure of $\text{NaNO}_3\cdot\text{glycine}$, the glycine molecules are sandwiched between the NaNO_3 layers, and the oxygen atoms of the glycine molecule are bonded to Na ions. Interestingly, the ^{17}O MAS spectrum of $\text{NaNO}_3\cdot[^{17}\text{O}]\text{-glycine}$ exhibits a shapeless one. We carried out the ^{17}O NMR experiments from 210 K to room temperature, and it can be found that a dynamical process exists in this system since the line shapes are varied with each temperature. It is deduced that glycine molecules have a local motion between the NaNO_3 layers.

強磁場固体NMRを用いたガラスの構造解析に関する研究

Coordination Structure of Glasses Investigated by High Field Solid-state NMR

旭硝子（株）中央研究所 関 庚薫、山本 清

Kyon Hun Min, Kiyoshi Yamamoto

Research Center, Asahi Glass Co., Ltd.

物質・材料研究機構 村上美和、丹所正孝、清水 禎

Miwa Murakami, Masataka Tansho and Tadashi Shimizu

National Institute for Materials Science

Abstract:

We have studied the coordination structure of heat treated boroaluminosilicate glasses using 21.8 T high field NMR spectrometer. The contents of $\text{BO}_{3\text{ring}}$ and $\text{BO}_{3\text{non-ring}}$ show the local maximum and minimum at 750°C , respectively. The local maximum and minimum can be provided by a progress of phase separation and a ring opening of boroxol group. The 21.8 T high field NMR spectroscopy enables us to clarify the coordination structure of boroaluminosilicate glass in detail. We have also studied about coordination structure of aluminum in boroaluminosilicate glass.

E-mail:

1.背景と研究目的

ホウ素やアルミニウムの配位構造は、ホウ素アルミニウム珪素酸化物ガラスの物理的性質に影響する。固体NMR法はこういった配位構造の決定に効力を発揮するが¹⁾、量比を決める精度の点では不十分である。というのも、 ^{11}B と ^{27}Al は共に四極子核であり、その四極子相互作用がNMR信号を広幅化し、複雑なものにするからである。四極子相互作用の影響は、強磁場のNMR測定では、抑制することができる。ここでは、熱処理をしたホウ素アルミニウム珪素酸化物ガラス($65\text{SiO}_2\text{-}25\text{B}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{CaO}$)、の配位構造について、21.8 Tの強磁場NMRを用いて調べた。

2. 実験

図1にホウ素アルミニウム珪素酸化物ガラスの典型的な ^{11}B NMR信号を示す。この信号は、ガウス曲線に似た曲線3つの重ね合わせで構成されている。これら3つの成分は、高磁場側から低磁場側にかけて、それぞれ、酸素四配位ホウ素 BO_4 、開環状の酸素三配位ホウ素 $\text{BO}_{3\text{non-ring}}$ 、閉環状の酸素三配位ホウ素 $\text{BO}_{3\text{ring}}$ に帰属できる。ホウ素アルミニウム珪素酸化物ガラス($65\text{SiO}_2\text{-}25\text{B}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{CaO}$)は、 600°C の熱処理により二相に分離し、温度上昇と共に二相分離がさらにすすむことが知られている²⁾。また、温度の上昇と共にボロクソル基がよりランダムなネットワークに変化し、結果的に閉環状の三配位ホウ素 $\text{BO}_{3\text{ring}}$ の量が減ることも知られている³⁾。

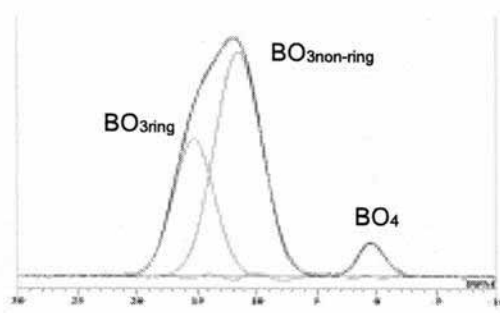


Fig. 1. ^{11}B NMR spectra taken in 21.8 T of boroaluminosilicate glass treated at 750°C . The NMR spectrum is deconvoluted with Gaussian curves. ホウ素アルミニウム珪素酸化物ガラスに典型的な ^{11}B NMR信号。NMR信号は、三本のガウス曲線に分解できる。

ホウ素アルミニウム珪素酸化物ガラスにおける配位構造の各割合は、図2に示されている。四配位ホウ素 BO_4 の量比の5%は、熱処理の条件によって変化しない。他方、閉環状の三配位ホウ素 $\text{BO}_{3\text{ring}}$ と開環状の三配位ホウ素 $\text{BO}_{3\text{non-ring}}$ の量は、 750°C でそれぞれ極大または極小となる。その極大および極小は、相分離の進行とボロクソル基の開環によって説明できる。21.8 Tの強磁場NMRは、ホウ素アルミニウム珪素酸化物ガラスの配位構造を詳細に明らかにする。を取り入れた。

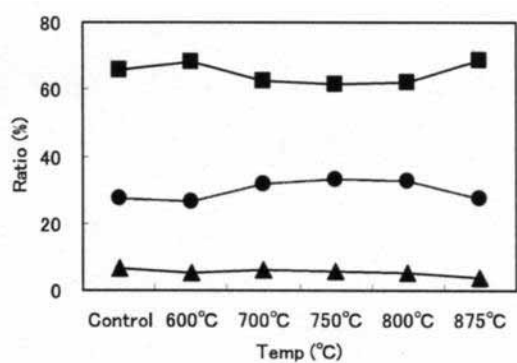


Fig.2. The composition of boron. ■、●、▲ denote BO_{3non-ring}, BO_{3ring} and BO₄, respectively. ■、●、▲は、順に開環構造の三配位 BO_{3non-ring}、閉環構造の三配位 BO_{3ring}、四配位 BO₄ に対応する。

3. 結果及び考察

2 1. 8 T 高磁場 NMR は ¹¹B, ²⁷Al 核の定量性を大幅に向上させることが分かった。ホウ素の配位構造の変化を把握し、構造変化の機構について検討することが可能となった。アルミニウムの配位構造のわずかな変化を敏感に検出できることが分かった。

参考文献

- 1) A. H. Silver and P. J. Bray, J. Chem. Phys. **29** (1958) 5.
- 2) T. Nakashima, New Glass **3-3** (1989) 20.
- 3) J. Krogh-Moe, J. Non-Cry. Solids **1** (1969) 269.

二次元 NMR 法による常磁性物質の重水素 MAS スペクトルの分離

Separation of ^2H MAS NMR Spectra in Paramagnetic Compounds by Two-Dimensional Spectroscopy

金沢大学大学院自然科学研究科物質科学専攻 水野元博、鈴木 陽、遠藤一央

Motohiro Mizuno, You Suzuki, Kazunaka Endo

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University

物質・材料研究機構 村上美和、丹所正孝、清水 禎

Miwa Murakami, Masataka Tansho, Tadashi Shimizu

National Institute for Materials Science

Abstract:

The technique of ^2H MAS NMR spectroscopy is presented for the investigation of molecular dynamics in paramagnetic materials. For paramagnetic samples with several structurally nonequivalent sites, the isotropic paramagnetic shift due to the Fermi-contact interaction is useful for separation of the spinning sideband patterns of the deuterons in the different sites. The use of two-dimensional NMR spectroscopy for separation of the spinning sidebands is discussed. The two-dimensional single-quantum and double-quantum ^2H MAS NMR spectra were measured for paramagnetic compounds. The observed two-dimensional ^2H MAS NMR spectra were well reproduced by the simulation including paramagnetic effects and molecular motions. For the further separation of ^2H MAS NMR spectra in the different sites, application of a strong field of 21.8 T to this technique is discussed.

Keywords: deuterium NMR, MAS, paramagnetic interaction, two-dimensional NMR, high magnetic field

E-mail: mizuno@wrron1.s.kanazawa-u.ac.jp

1. はじめに

固体重水素 NMR 法によってさまざまな物質の分子ダイナミクスの研究が行われている。異なったサイトの重水素の MAS NMR スペクトルを等方性シフトによって分離し、それぞれのサイトのダイナミクスを解析できる二次元 NMR 法も提案されている。ただし、これらの方法の常磁性物質への応用はまだ検討されていない。我々はこれまで、重水素 NMR のスピニングサイドバンドスペクトルの分子運動による線形変化を調べ、反磁性物質だけでなく常磁性物質においてもスピニングサイドバンドスペクトルのシミュレーション解析によって分子運動の情報が得られることを示してきた¹⁾。常磁性試料の ^2H NMR においては、MAS によって核四極子相互作用や電子スピンと重水素核との磁気双極子相互作用などの異方的相互作用による信号の減衰はリフォーカスされ、MAS の周期ごとにエコー信号 (rotational echo) が生じる。この一連の rotational echo を検出することによってスピニングサイドバンドスペクトルが得られる。ただし、MAS ではフェルミのコンタクトシフトのような等方性シフトによる信号の減衰はリフォーカスされない。このような MAS の特徴は常磁性物質の解析に役立つと考えられる。本研究では等方性シフトの分離に一量子コヒーレンスや二量子コヒーレンスを用い、常磁性物質におけるフェルミのコンタクトシフトを利用して異なった環境の重水素 MAS NMR スペクトルを分離し分子ダイナミクスの解析を行う方法を考察した。また、強磁場 (21.8 T) のこれらの方法への応用も検討した。

2. 実験方法

^2H NMR の測定には JEOL ECA-930 分光器 (共鳴周波数 142.76 MHz, MAS 速度 16 kHz) と Chemagnetics CMX300 分光器 (重水素の共鳴周波数 45.826 MHz, MAS 速度 5 kHz) を用いた。試料は常磁性 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の重水素化物を用いた。Fig.1 に示すパルス系列を用い、 t_1 時間は MAS と同期させることで、磁化を等方性シフトのみで発展させた。 t_2 時間に異方的相互作用も含めた磁化の時間発展を測定することで二次元スペクトルを得た。

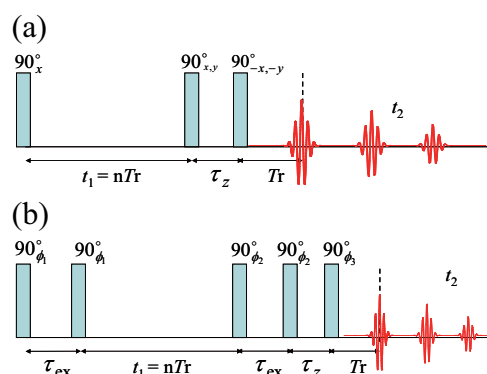


Fig.1 Pulse sequences for the measurement of two-dimensional ^2H MAS NMR spectrum. (a) single quantum method, (b) double quantum method

3. 実験結果と考察

$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$

Fig.2(a)に一量子コヒーレンス法を用い、共鳴周波数 45.826 MHz で測定したスペクトルを示す。測定は室温で行った。縦軸は等方性シフト、横軸は一本のスピニ

ングサイドバンドを拡大して示している。等方性シフト(フェルミのコンタクトシフト)により Sm^{3+} と直接結合している4つの配位水と Sm^{3+} と結合していない2つの結晶水が分離されている。Fig.2(b)は(a)と同じ磁場で二量子コヒーレンス法を用いて測定したスペクトルである。縦軸は等方性シフトの分裂幅が二倍になり、配位水と結晶水のピークがそれぞれさらに細かく分裂し始めていることがわかる。Fig.3 は共鳴周波数 142.76 MHz (21.8 T) で、二量子コヒーレンス法を用いて測定したスペクトルである。強磁場と二量子コヒーレンス法を用いることにより、個々の配位水および結晶水のピークを分離することができ、水分子に関してより詳細な解析が可能になると期待できる。

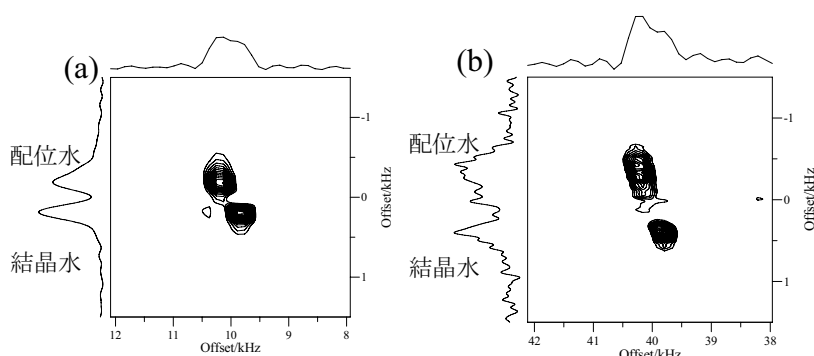


Fig.2 Two-dimensional ^2H MAS NMR spectra of $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ using single quantum method (a) and double quantum method (b). $\nu_0=45.826$ MHz.

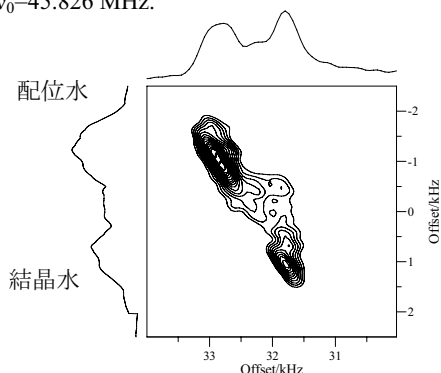


Fig. 3 Two-dimensional ^2H MAS NMR spectrum of $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ using double quantum method. ($\nu_0=142.76$ MHz, MAS speed= 16kHz)

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$

Fig. 4 は共鳴周波数 142.76 MHz で、二量子コヒーレンス法を用いて測定した $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$ のスペクトルである。 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 結晶では Cu^{2+} と直接結合している4つの配位水と Cu^{2+} と結合していない1つの結晶水が存在する。等方性シフト(フェルミのコンタクトシフト)により配位水と結晶水のスペクトルが分離されている。

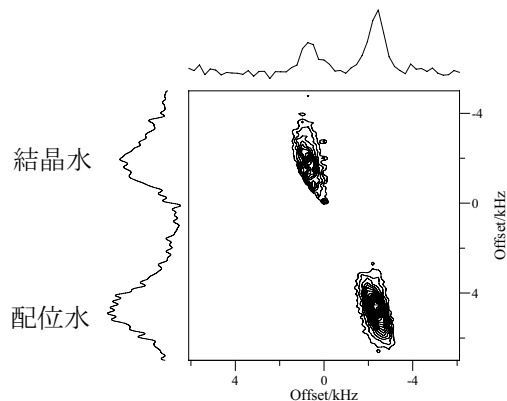


Fig. 4 Two-dimensional ^2H MAS NMR spectrum of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$ using double quantum method. ($\nu_0=142.76$ MHz, MAS speed= 16kHz)

強磁場と二量子コヒーレンス法を併用することにより配位水と結晶水のスペクトルを 6 kHz 以上分離することができた。固体重水素 NMR による分子ダイナミクスの研究では分子運動によるスペクトルのブロードニングを観測するため、スペクトルの大きな分裂幅はダイナミクスの解析に極めて有効になる。配位水と結晶水の存在比が 4 : 1 であるにもかかわらず、スペクトル強度には大きな違いが見られなかった。配位水は結晶水に比べ Cu^{2+} との距離が近く、常磁性緩和により緩和時間が短くなっている。このため二次元スペクトルは結晶水のスペクトルが強調された形で得られたと考えられる。

4. まとめ

常磁性 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 結晶、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 結晶において、二次元 MAS NMR スペクトルにより配位水と結晶水のスペクトルの分離ができた。スペクトルの分離には強磁場と二量子コヒーレンス法の併用が極めて有効であることがわかった。スペクトルの強度は常磁性緩和の影響を強く受けることがわかった。常磁性シフトを利用したスペクトルの分離法では同じ官能基のスペクトルも常磁性イオンとの関係の違いで分離することが可能であり、今後タンパク質結晶や機能性金属錯体への応用が期待できる。

参考文献

- 1) M. Mizuno, Y. Suzuki, K. Endo, M. Murakami, M. Tansho, and T. Shimizu, *J. Phys. Chem. A*, 111, 12954 (2007).

高磁場固体 ^1H NMR 法によるアラニンオリゴマーの β シート構造に関する研究

Structure Analysis of Alanine Oligomers in β -sheet Forms by High Field Solid State ^1H NMR

農工大工 鈴木 悠、山内一夫、朝倉哲郎

Yu SUZUKI, Kazuo YAMAUCHI, Tetsuo ASAKURA

Department of Biotechnology, Tokyo University of Agriculture and Technology

奈良女子大 黒子弘道

Hiomichi KUROSU

Nara Women's University

物質・材料研究機構 清水 禎、丹所正孝

Tadashi SHIMIZU, Masataka TANSHO

National Institute for Materials Science

Abstract:

The solid state ^1H NMR spectra of trialanine with parallel and anti-parallel β -sheet structures were measured by high field / fast MAS NMR. NH ^1H signal of (Ala)₃ taking P structure was resonated at higher field than that of AP structure. This was consistent with the relative hydrogen bond lengths of the inter-strand N-H...O=C bonds. Parallel β -sheet structures were partly accompanied with major AP structures when peptides of longer chain-length such as (Ala)_{7,8} are concerned as viewed for the resulting shoulder NH ^1H signals.

Keywords: High field solid state ^1H NMR / β -sheet structure / Alanine oligomer

E-mail: asakura@cc.tuat.ac.jp

【緒言】

多くの生体高分子にみられる β シート構造は、その分子間水素結合様式により、平行(P)及び逆平行(AP)型の2種類が存在し、その識別を行うことは構造を明らかにするために重要である。我々は ^{13}C 固体 NMR により P 構造・AP 構造の判別が可能であることを示してきたが¹⁾、より詳細な β シート構造の違いを明らかにするためには分子間水素結合に直接関与している ^1H 核の観測が必要となる。固体 NMR においては、 ^1H 核は強い ^1H - ^1H 双極子相互作用によりシグナルがブロード化するため、今まで MAS 法のみでの先鋭化は十分ではなかった。本研究では、これを克服するために、高磁場 NMR 装置で MAS 法を用いる事により先鋭化を試みた。

【実験】

100%の P 及び AP β シート構造を形成させることができる試料^{2,3)}として L-alanyl-L-alanyl-L-alanine (Ala)₃ を用いた(Fig.1)。さらに、鎖長を長くした場合の水素結合構造の変化を観測するために Ala オリゴマー(Ala)₃₋₈ を用いた。 ^1H MAS NMR 測定は JEOL ECA930 を用い、回転数 20kHz で行った。45°パルスを用い(90°パルス: 4 μ s)、積算回数は 32 回のシングルパルス法で行った。内部基準としてシリコンゴムを用い、TMS より 0.12ppm とした。DFT 化学シフト計算は、Gaussian03 プログラムを利用した GIAO-CHF 法[基底関数: 6-311G(d,p)]で行った。

【結果・考察】

(Ala)₃ の P 構造・AP 構造の ^1H MAS NMR スペクトルおよび化学シフト計算結果を Fig. 2 に示す。P 構造・AP 構造ともに NH/NH₃⁺, αH , βH 各領域のプロトンシグナルが分離したスペクトルが得られた。今回注目する水素結合に関与するアミドプロトン(NH/NH₃⁺)の化学シフト領域において、AP 構造では 9.4, 8.5ppm にピークが、P 構造では 8.9, 7.5ppm に2つの分離したピークが観測された(Fig.2A)。結晶構造から得られている水素結合長の違い及びシグナル強度比から、P 構造・AP 構造ともに低磁場側を NH₃⁺プロトン、高磁場側を NH プロトン由来と帰属することができる。NH ピークに着目すると、P 構造(7.5ppm)が AP 構造(8.5ppm)よりも約 1.0ppm 高磁場に現れ、GIAO-CHF 法による化学シフト計算においても実測が再現されている (Fig.2B)。この結果より、水素結合状態の違いに由来する NH プロトンの化学シフト差から、P 構造・AP 構造の識別が可能であることが示された⁴⁾。

また、Ala 鎖長を一残基ずつ伸張すると、NH/NH₃⁺ 領域において、(Ala)₄₋₆ までは 9.5ppm 付近にほぼシングルピークであったのが、(Ala)_{7,8} と伸ばしていくと高磁場側に新たなピークが現れた(Fig.3*)。波形分離を行ったところ、低磁場成分と高磁場成分の比が、(Ala)₇ で 8:2、(Ala)₈ で 7:3 となり、(Ala)₇ から P 構造が出現し、鎖長が伸びるにつれて P 構造成分が増加することが示唆された。これは、当研究室で ^{13}C CP/MAS NMR を用いて得られた結果とも一致している。

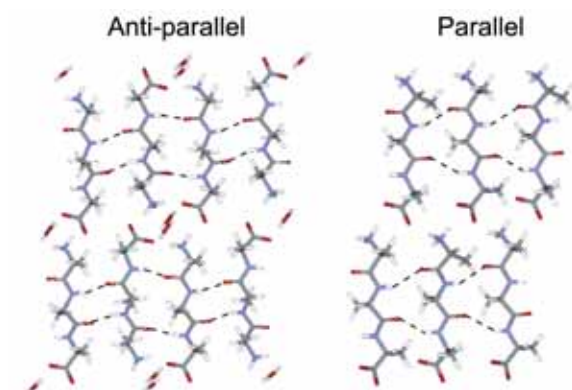


Fig.1 Eight and six peptide chains in crystalline anti-parallel and parallel (Ala)₃ used for theoretical calculation of NMR shielding constants.^{2),3)}

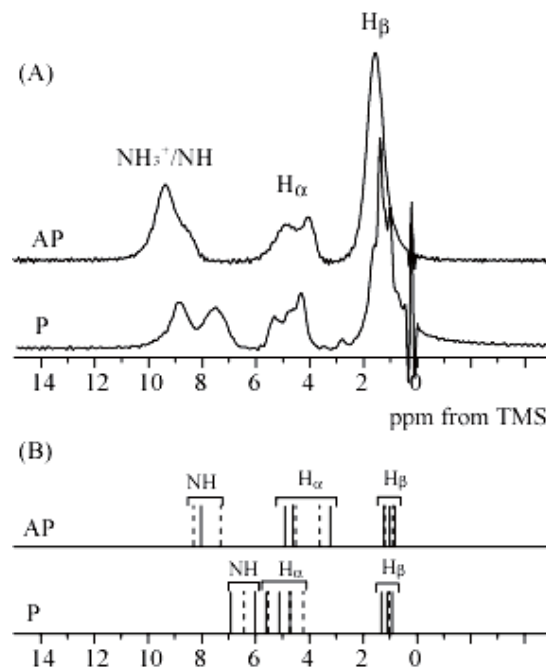


Fig.2 (A)¹H MAS NMR spectra of (Ala)₃ with AP and P structures (B)Stick spectra of ¹H chemical shifts calculated by DFT method.

【まとめ】

本研究において、高磁場 NMR 装置を用いることにより、高分解能な ¹H スペクトルがシングルパルス法で得られた。従来の CRAMPS 法と比べ正確な化学シフトであり、今回得られた平行及び逆平行βシート構造は、化学シフト計算により説明できることがわかった。これらの知見を用いることにより、未知のβシート構造の判別を簡便に行うことができると期待できる。

【参考文献】

- 1) Asakura, T. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 6231.
- 2) Fawcett, J. K. et al., *Acta Cryst.* **1975**, *B31*, 658.
- 3) Hempel, A. et al., *Biopolymers* **1991**, *31*, 187.
- 4) Suzuki, Y. et al., *Jour. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 9172

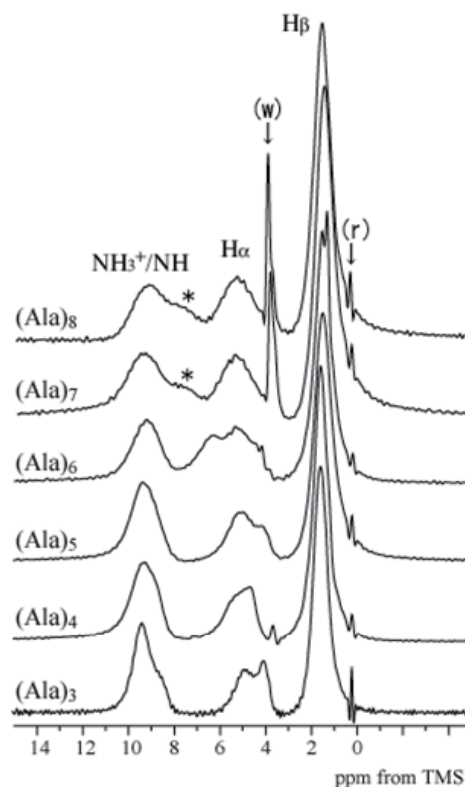


Fig.3 ¹H MAS NMR spectra of (Ala)_n (n=3~8). (w) is water peak and (r) is internal chemical shift reference (silicon rubber).

強磁場(21.8T)固体二次元交換NMRによる メソポーラスなBCNの構造解析

Structural Analysis of Mesoporous BCN Using Two-dimensional Exchange NMR in Solids
at High Magnetic Field of 21.8 T

物質・材料研究機構 村上美和、丹所正孝、清水 禎、 Vinu Ajayan、有賀克彦、森 利之
M. Murakami, M. Tansho, T. Shimizu, A. Vinu, K. Ariga, T. Mori
National Institute for Materials Science
京大・理 竹腰清乃理
K. Takegoshi
Graduate School of Science, Kyoto University

Abstract:

Microstructures of mesoporous BCN and mesoporous BN have been examined by using two-dimensional ^{11}B - ^{11}B exchange NMR at 21.8 T, which suggests a "pillar and wall" structure for mesoporous BCN, while a wall-only structure for mesoporous BN.

E-mail: MURAKAMI.Miwa@nims.go.jp

【序】

近年、900MHz 級 NMR マグネットが実用化され、ライフサイエンス分野のみならず、固体材料の解析にも適用されつつある。本研究では、触媒活性や分子篩等の用途が期待される、新規に合成したメソポーラスな炭窒化ホウ素(MBCN)および窒化ホウ素(MBN)について 21.8 T の強磁場固体 NMR を用いて構造解析を検討した。

【実験】

MBNおよびMBCNは既報[1]に従い合成した。 ^{11}B MAS NMR 測定には、JEOL 社製 ECA930 分光器(21.8 T)および ECA500 分光器(11.7 T)を用いた。 ^{11}B - ^{11}B 二次元交換スペクトルの測定にはNOESYと同様の3パルス法を使用し、各パルス幅は2.0 μs で測定した。

【結果と考察】

11.7 T の静磁場下で、 ^{11}B MAS NMR を測定した場合には、四極子相互作用の影響により、シグナルの分離が不十分であったが、21.8 T の静磁場下で測定した場合には、図1に示すように、良好に分離した3つのシグナルを観測できた。これらのうち、0.94 ppm と 27.2 ppm のピークは立方晶窒化ホウ素(cBN)および六方晶窒化ホウ素(hBN)との比較より各々窒素4配位ホウ素、窒素3配位ホウ素に相当すると考えた。16.6 ppm のピークについては、元素分析の結果から炭素を含む BN 構造ではないかと考えている[2]。ここでは、このホウ素を含炭素 BN と書く。

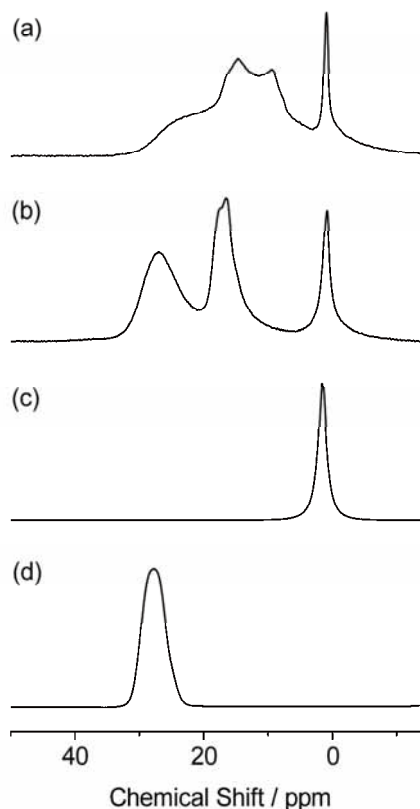


図1 各試料の ^{11}B MAS NMR スペクトル。
(a)MBCN、(b)MBCN、(c)cBN、(d)hBN。(a)は11.7 Tで、(b)-(d)は21.8 Tで測定した。

図2に2D交換スペクトルを示す。交換時間0.01秒では対角ピークしか観測されなかったが(図2(a))、0.5秒では、0.94 ppmと16.6 ppmのピークの上にクロスピークが観測された(図2(b))。さらに交換時間を1秒まで伸ばしても、新たなクロスピークは観測されなかった。そこで、MAS速度をこれまでの16 kHzから10 kHzに落として測定したところ、交換時間1秒で、27.2 ppmのピークと他のピークの上に新たなクロスピークが観測された(図2(c))。クロスピークの強度がMAS速度に依存していることから、磁化移動は ^{11}B - ^{11}B 双極子相互作用に起因するものと考えられる。従って、図2(b)は、0.94 ppmの窒素4配位ホウ素と含炭素BNは3配位ホウ素に比べて近い位置にあることを示している。3、4配位ホウ素の構造を考えると、メソポーラスBCNは4配位ホウ素と含炭素BNからなる立体的な構造のドメインが3配位BNによる平面的な構造をもったドメインとつながっている構造になっていると思われる。我々はこの構造を"pillar and wall"構造と名づけ、メソポーラシティとの関係を検討している。より高温で合成されたMBNでは"pillar"に対応するピークが小さく、その構造は、ほぼ"wall"だけの構造と考えられる。これらの結果は現在投稿中である[3]。

- [1] A. Vinu et al., *Chem. Mater.*, 17, 5887-5890 (2005).
 [2] M. Murakami et al., *Chem. Lett.*, 35, 986-987 (2006).
 [3] M. Murakami et al., to be submitted.

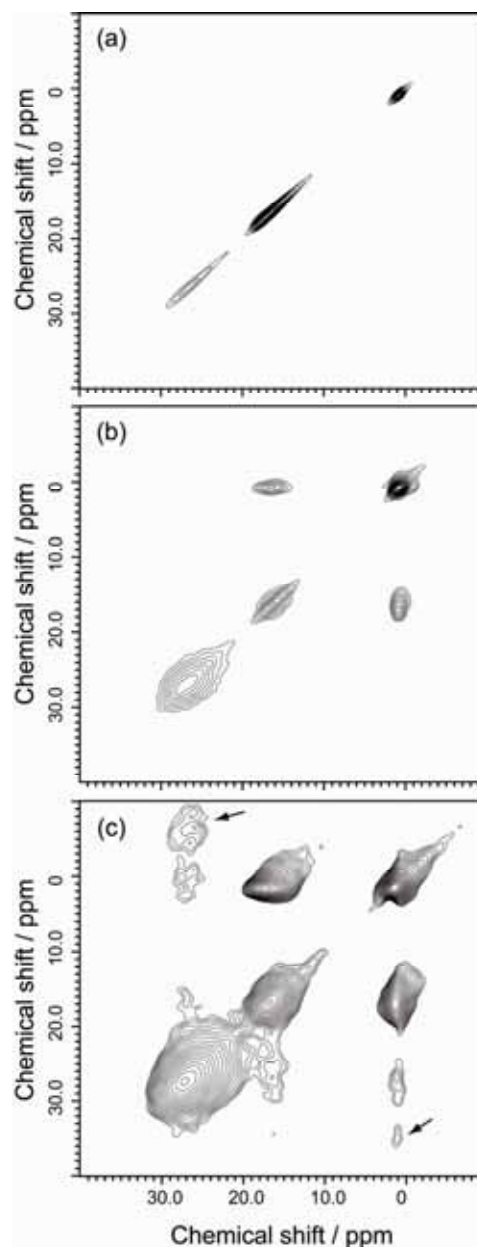


図2 MBCNの ^{11}B - ^{11}B 2D交換スペクトル。交換時間は各々 (a) 10 ms、(b) 500 ms、(c) 1 sで、試料の回転速度は(a)と(b)が16 kHz、(c)が10 kHzで測定した。スピニングサイドバンドを矢印で示した。

Al系無機材料における強磁場(21.8 T) 固体NMRの有効性

High Magnetic Field (21.8 T) Solid-state Nuclear Magnetic Resonance for Inorganic Materials

新日本製鐵先端研 齋藤公児、下田景士、金橋康二、畠山盛明、藤部康弘

Keiji Shimoda, Koji Kanehashi, Moriaki Hatakeyama, Yasuhiro Tobu

Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corporation

物質・材料研究機構 清水 禎、丹所正孝

T. Shimizu, M. Tansho

National Institute for Materials Science

Abstract:

We hereby report that high magnetic field (21.8 T) solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy is very useful in studies of quadrupolar nuclides in inorganic materials. The increase in signal sensitivity, especially for species with large quadrupolar products, and the decrease in signal width become significant with increasing magnetic field strength. An ^{27}Al 5QMAS spectrum of a refractory mortar was considerably resolved at 21.8 T compared with 16.4 T, suggesting the effectiveness of the high field NMR in clarifying the local structures in complex materials.

E-mail: saito.koji@nsc.co.jp

1. 背景と研究目的

固体 NMR 法は元素識別能力に優れているため、無機材料の詳細は構造を解析するのに有効な手段のひとつであるといえる。しかしながら、対象とする元素の多くが四極子核であるため、四極子相互作用による線幅の増大により、NMR 法の実用性は狭められてきた。それに加え磁気回転比 γ の小さい原子核については、11.7 T 以下の通常の NMR 装置では、磁場が低すぎて、十分な感度が得られなかった。近年、16.4 T クラスの NMR 装置が普及し始め、そのような状況が変わりつつある。また、Stebbins らは ^{17}O MAS NMR 測定を低磁場から 21.1T まで行い、磁場の向上が実際に先幅の減少をもたらすことを示している^{1,2)}。また、同様に磁気回転比 γ の小さい ^{39}K や ^{73}Ge の観測にも成功している。

つい最近になって、固体 NMR 測定に利用可能な強磁場磁石(21.8T ; ^1H の周波数は 930 MHz)が利用可能になってきた^{3,4)}。そして、強磁場における多量子 MAS (MQMAS) 測定が 25Mg や 43Ca.についてなされ始めている^{5,6)}。

この報告では、無機材料中の ^{27}Al について、21.8T までの磁場上昇による感度上昇を MAS 測定について定量的に求めた。また、工業的に用いられている複雑な構造をもつ混合物である耐火物(Al_2O_3 : 92wt%; MgO: 7wt%; CaO 1wt %)について 5 量子(5Q) MAS 測定を行い、16.4 T を 21.8 T に磁場上昇させた場合の効果を調べた。

2. 実験

^{27}Al MAS 測定は、7.4T, 11.7T, 16.4T, 21.8 T の各磁場について順に Chemagnetics CMX-300, Varian INOVA-500, JEOL ECA-700, JEOL ECA-930 を用いた。 ^{27}Al の共鳴周波数はそれぞれ 78.2 MHz, 130.3 MHz, 182.4 MHz, 242.4 MHz である。基本的な測定条件である、試料の体積, rf

条件, 積算時間, 繰り返し時間などはほぼ同様で、試料の回転速度は 16– 18 kHz とした。 ^{27}Al の化学シフトは AlCl_3 の飽和水溶液を -0.1 ppm とし求めた。5QMAS の実験では z-filter シーケンスを用いた^{7,8)}。

3. 結果及び考察

まず、Al 系の実用材料である耐火物材料を 7.4T, 11.7T, 16.4T, 21.8T でそれぞれ測定・解析した。ここで、 ^1H に換算した周波数はそれぞれ順に 300MHz, 500MHz, 700MHz, 930MHz である。この耐火物は実際の鉄鋼プロセスで利用されている材料で、非常に複雑な混合物で、且つアモルファス部分が多いため、X線等の他の解析手法では構造情報を得ることができない。4つの異なる磁場での測定その結果を図1に示す。

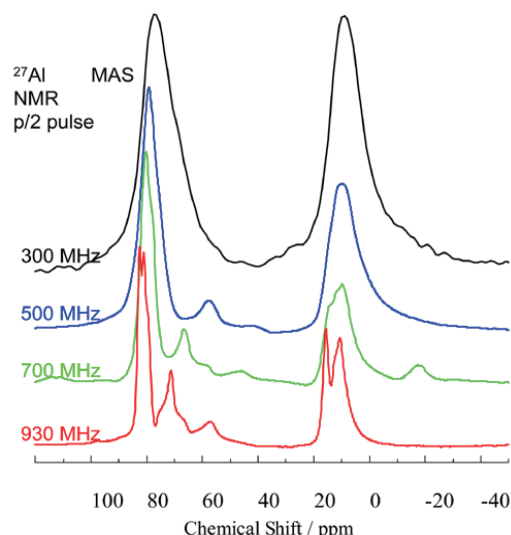


Fig. 1. The ^{27}Al MAS NMR spectra of an industrial refractory mortar at different fields. The horizontal axis indicates the relative frequency in ppm. The asterisk is a spinning side band.

図1から、測定する磁場が上がるに連れて、明らかに線幅の先鋭化が進み、非常に高分解能になっていることがわかる。そのため、吸収土士の分離が進み、多くの化学サイトが存在していることがわかる。特にかなり強磁場である 16.4T と 21.8T でもその差異は明確にある。更に 60ppm 付近の 5 配位のアルミニウムの存在が、先幅の広いアモルファス状態であるにも関わらず、16.4T では非常に明確に確認できる。このことから、多くの化学サイトを持っていて、且つアモルファス材料が混在している実用材料系には 21.8T のような強磁場が非常に有効であると言える。

また、図1で強磁場での測定になるほど、吸収線の位置が変化している。これは、四極子の影響により、真の化学シフトと異なる位置に信号が観測される四極子核特有の影響によるものであるが、強磁場ほどその影響は緩和されており、吸収線は真の化学シフトの位置に近づいていることがわかる。

図2に、16.4T と 21.8 T での 5QMAS のスペクトルを示す。差異が明確になるように、4 配位の部分と 6 配位の部分に分割して示す。

図2からわかるように、よく知られている 4 配位だけでなく、6 配位の部分でも、16.4T と 21.8 T で観測できるサイト数が異なり、21.8 T での 5QMAS のスペクトルでは 3 つのサイトの存在がわかる。4 配位の部分では更にその傾向が顕著で、21.8 T での 5QMAS のスペクトルでは 7 つのサイトを観測することができる。16.4T ではここまでの高分解能な結果は得られてはならず、実用材料での強磁場 NMR は、MAS 法だけでなく MQMAS 法でも更にその威力が増すことが明らかとなった。

次に強磁場を利用することによる NMR の感度向上について検討した。NMR 感度と磁場強度との関係は一般に以下のような式で表せる。

$$S/N \text{ (信号強度)} \propto \gamma^{5/2} \times B_0 \text{ (磁場強度)}^{3/2} \times N \text{ (核スピンの数)}$$

よって、シグナル感度は磁場強度の 3/2 乗に比例し、強磁場を利用すると感度が向上する。これは一般の NMR で成立している。しかし、四極子核の場合、先鋭化に伴う分解能向上効果と合わさって感度向上効果が著しい場合があることが今回はじめて、明らかとなった。

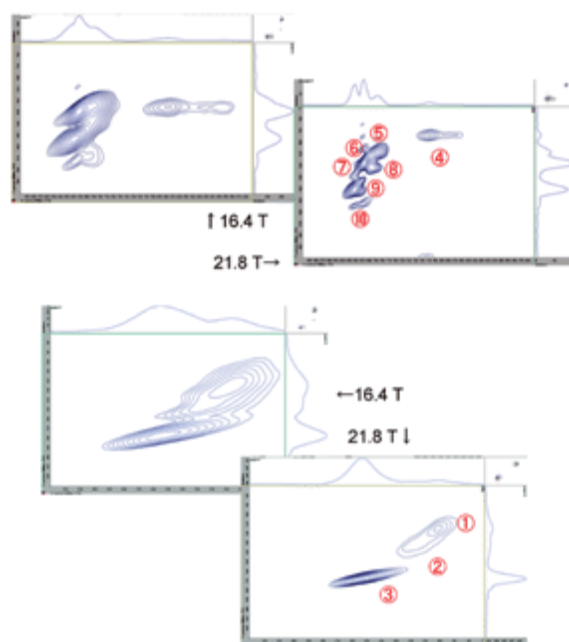


Fig. 2. The ^{27}Al 5QMAS NMR spectra of an industrial refractory mortar at (a) 16.4, and (b) 21.8 T, respectively. The excitation and conversion pulses optimized for the refractory were 3.2 and 1.5 ms at 16.4 T, and 3.0 and 1.6 ms at 21.8 T, respectively. 80 scans with a recycle delay of 8 s were collected for $64t_1$ increments at 16.4 T, and 120 scans with the delay of 18 s were for $128t_1$ at 21.8 T. It should be noted that there are ghost peaks along the isotropic dimension (with asterisks) at 21.8 T, owing to the incomplete acquisition of long-tailed t_1 FID signal. Inspection of the 3QMAS spectrum (not shown) suggests that the site I is not a ghost. The insets envelop the octahedral Al region.

図3に、様々な実用材料の測定結果を各磁場における S/N で整理した結果を示す。測定した材料は皆実用材料で、スラグ、石炭 (2 種類)、カオリン、ミョウバンであり、すべての Al の濃度は ICP で定量分析を実施している。四極子定数 C_q がゼロであるミョウバン (Alum) の場合は明らかに計算による見積もりとほぼ同じような感度向上効果である。対して、 C_q の大きな試料になればなるほど、従来の計算結果から得られる線から外れて S/N の向上効果は高くなる。特にその傾向は磁場が高ければ高いほど顕著である。例えば、 C_q の非常に大きなスラグの場合、感度向上効果は理論線の約 5 倍にもなる。また 16.4T と 21.8T で比較した場合でも、磁場はわずか 1.3 倍であるが、感度向上効果は約 2 倍であり、このような材料系に超高磁場は非常に有効であることがわかる。このような感度向上効果は濃度が低い試料での測定を可能にしたり、実測定での測定時間の大幅短縮になり、実用的なメリット

は非常に大きい。以上のように、実用材料系での強磁場の効果の二番目に上げられることは、単純な計算からの見積もりを超える感度向上効果で、それは四極子結合定数が大きな試料系には更に有効である。

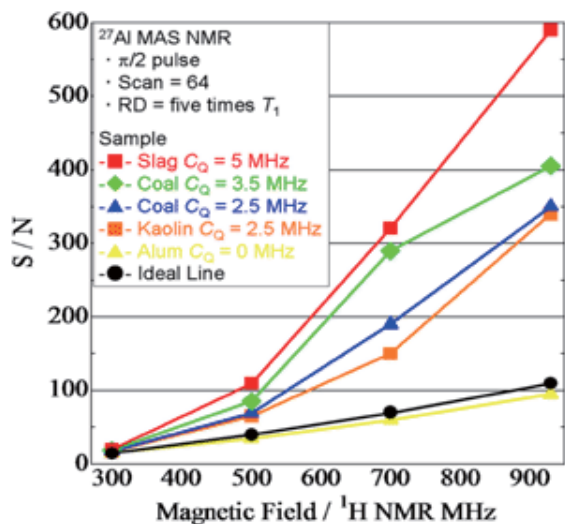


Fig. 3. ²⁷Al signal sensitivity of inorganic materials with different C_q as a function of the magnetic field. The two coal plots are from the same sample with distinct C_q sites. The plots are normalized to the experimental conditions (scans, recycle delay, MAS speed, rotor volume, and broadening factor) for individual sample and to be unified at 7.4 T.

4. 今後の課題

今回の結果から、強磁場を利用すれば結果として新たな材料物性を示す可能性の高い縦緩和時間という情報を得られることができる。四極子核に関する緩和挙動は不明点が多いが、強磁場を有効に活用することで今後の貴重で新たな研究分野になると考えられる。

参考文献

- 1) S. Kroeker, P. S. Neuhoff, J. F. Stebbins, J. Non-Cryst. Solids 2001, 293–295, 440.
- 2) J. F. Stebbins, L.-S. Du, S. Kroeker, P. Neuhoff, D. Rice, J. Frye, H. J. Jakobsen, Solid State Nucl. Magn. Reson. 2002, 21, 105.
- 3) M. Murakami, T. Shimizu, M. Tansho, A. Vinu, K. Ariga, K. Takegoshi, Chem. Lett. 2006, 35, 986.
- 4) Y. Yamamoto, M. Murakami, R. Ikeda, K. Deguchi, M. Tansho, T. Shimizu, Chem. Lett. 2006, 35, 1058.
- 5) K. Shimoda, Y. Tobu, Y. Shimoikeda, T. Nemoto, K. Saito, J. Magn. Reson. 2007, 186, 156.

6) K. Shimoda, Y. Tobu, M. Hatakeyama, T. Nemoto, K. Saito, Am. Mineral. 2007, 92, 695.

7) L. Frydman, J. S. Harwood, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5367.

8) J.-P. Amoureux, C. Fernandez, S. Steuernagel, J. Magn. Reson., Ser. A 1996, 123, 116.

誌上発表

- [1] Magnetic susceptibility at high fields of $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$
T. Waki, N. Tsujii, Y. Itoh, C. Michioka, K. Yoshimura, O. Suzuki, H. Kitazawa and G. Kido
Physica B 398 (2007) 148-150
- [2] Anomalous pressure effect on the remanent lattice striction of a $(\text{La},\text{Pr})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ bilayered manganite single crystal
M. Matsukawa, A. Tamura, S. Nimori, R. Suryanarayanan, T. Kumagai, Y. Nakanishi, M. Apostu, A. Revcolevschi
K. Koyama, N. Kobayashi
Physical Review B, Vol. 75, pp. 014427-1-6, 2007
- [3] Quantum interference in the quasi-one-dimensional organic conductor $(\text{Per})_2\text{Au}(\text{mnt})_2$
D.Graf, J.S.Brooks, E.S.Choi, M.Almeida, R.T.Henriques, J.C.Dias, S.Uji
PHYSICAL REVIEW B, vol.75, 2007
- [4] Fermi surface and superconductivity in noncentrosymmetric CeRhSi_3
T.Terashima, T.Yamaguchi, T.Matsumoto, S.Uji, N.Kimura, H.Aoki, H.Harima
PHYSICAL REVIEW B, vol.76 No.5, 2007
- [5] Successive phase transitions to antiferromagnetic and weak-ferromagnetic long-range order in the quasi-one-dimensional antiferromagnet $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$
Tomoaki Hamasaki, Tomoyuki Ide, Haruhiko Kuroe, Tomoyuki Sekine, Masashi Hase, Ichiro Tsukada, and Toshiro Sakakibara
Phys. Rev. B, 77 (2008) 134419
- [6] Fermi Surface in the superconducting β -pyrochlore oxide CsOs_2O_6
T. Terashima, S.Uji, J.Yamaura, Z.Hiroi, H.Harima
Physical Review B, 77, 064509, 2008
- [7] Dynamics of electron-nuclear and heteronuclear polarization transfers in optically oriented semi-insulating InP:Fe
Atsushi Goto, Kenjiro Hashi, Tadashi Shimizu and Shinobu Ohki
Physical Review B 77, 115203 (2008)
- [8] Steplike Lattice Deformation of Single Crystalline $(\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ Bilayered Manganite
M. Matsukawa, Y. Yamato, T. Kumagai, A. Tamura, R. Suryanarayanan, S. Nimori, M. Apostu, A. Revcolevschi,
K. Koyama, N. Kobayashi
Physical Review Letters, Vol. 98, pp. 267204-1-4, 2007
- [9] Extremely High Upper Critical Magnetic Field of the Noncentrosymmetric Heavy Fermion Superconductor CeRhSi_3
N.Kimura, K.Ito, H.Aoki, S.Uji, T.Terashima
PHYSICAL REVIEW LETTERS, Vol.98 No19, 2007
- [10] NMR Evidence for Field-induced Magnetic Ordering at 30T in the Haldane Compound $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$
Kenjiro Hashi, Naohito Tsujii, Tadashi Shimizu, Atsushi Goto, Shinobu Ohki and Hideaki Kitazawa
Journal of the Physical Society of Japan 76, 064705 (2007)
- [11] NMR study of YbAl_3C_3 in high magnetic field
Satoru Tomizawa, Takeshi Mito, Shinji Wada, Kenjiro Hashi, Tadashi Shimizu, Atsushi Goto, Shinobu Ohki,
Yoshiaki Kato, Masashi Kosaka
Journal of the Physical Society of Japan, 77 suppl. 291-293 (2008)
- [12] Study of RHQT-processed Nb_3Al Wires for High-Fied Accelerator Magnet Applications
C. Mitsuda, K. Tsuchiya, A. Terashima, A. Yamamoto, T. Takeuchi, N. Banno, S. Nimori, A. Kikuchi, Y. Iijima,
K. Okamoto, T. Fukuda, K. Takenaka, T. Takao, K. Nakamura and K. Tagawa
Journal of Physics: Conference Series 97 (2008) 012059
- [13] The new route process of V_3Ga mono-cored and multifilamentary wires using high Ga content Cu-Ga compound and V matrix precursor
Y. Hishinuma, A. Kikuchi, Y. Iijima, T. Takeuchi and A. Nishimura
J. Phys.: Conf. Ser., vol. 97, (2008) 012131 (6pp)
- [14] Enhancement of Magnetic Frustration Caused by Zn Doping in Quasi-One-Dimensional Quantum Antiferromagnet CuMo_2O_9
Masashi Hase, Hideaki Kitazawa, Kiyoshi Ozawa, Tomoaki Hamasaki, Haruhiko Kuroe, and Tomoyuki Sekine
J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 034706.
- [15] NMR Studies of the Partial Disordered State in a Triangular Antiferromagnet UNi_4B
A. Oyamada, M. Kondo, K. Fukuoka, T. Itou, S. Maegawa D. X. Li, Y. Haga
J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007) 145246 1-6

- [16] Pressure and magnetic field effect on transport gap of black SmS
K. Imura, K. Matsubayashi, H. S. Suzuki, K. deguvhi, N. K. Sato
J. Phys.: Conf. Series (to be published), 2008
- [17] Magnetization curves of dipolar coupled nanomagnets
H. Mamiya, I. Nakatani, S. Nimori, and T. Furubayashi
Phys. Stat. Sol. C4, 4412-4415 (2007)
- [18] DNA electrophoresis under the gradient magnetic field
Kohei Yoshida, Shun Ozawa, Isao Yamamoto, Masuhiro Yamaguchi, Kyohei Ogawa, Tadashi Takamasu
Physica Status Solidi (a) Vol. 204, No. 12, (Dec. 2007) pp. 3918-3921
- [19] Relaxation Process of Electron-Hole Pairs in Yb-Doped AlAs/GaAs Superlattice in High Magnetic Fields
T. Takamasu, K. Sato
Int. J. Mod. Phys. B Vol. 21, No. 8-9, P. 1481~1485, 2007
- [20] Influence of Nearby QD Layer on 2DES in Quantum Hall Regime
K. Takehana, Y. Imanaka, T. Takamasu, M. Henini
Int. J. Mod. Phys. B Vol. 21, No. 8-9, P. 1445~1449, 2007
- [21] Magnetism of insulator phase in $\text{SrRu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0.4 < x < 0.6$)
H. Kawanaka, C. Satoh, M. Yokoyama, H. Kitazawa, O. Suzuki, G. Kido, H. Bando and Y. Nishihara
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 310 (2007) 987-989
- [22] Ultrasonic study of rattling and tunneling in clathrate compounds $\text{R}_3\text{Pd}_{20}\text{X}_6$ (R=La, Ce; X=Si, Ge)
T. Watanabe, T. Yamaguchi, Y. Nemoto, T. Goto, N. Takeda, O. Suzuki and H. Kitazawa
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 310 (2007) 280-282
- [23] Magnetic order of CePdAl under pressure—neutron diffraction study
K. Prokeš, P. Manuel, D. T. Adroja, H. Kitazawa, T. Goto and Y. Isikawa
Journal of Magnetism and Magnetic Material 310 (2007) e28-e30
- [24] Comparison of field-cooled, zero-field-cooled, and thermoremanent magnetization in nanomagnet, random magnet, and bulk ferromagnet
H. Mamiya, S. Nimori, M. Ohnuma, I. Nakatani, M. Demura and T. Furubayashi
J. Magn. Magn. Mater. 316, 535-537 (2007)
- [25] Magnetization Study in $\text{Er}_3\text{Co}_2\text{Ge}_4$
S. Nimori, D. X. Li
J. Magn. Magn. Mater. 310 (2007) e572-e574.
- [26] Thermal transport in electron-doped manganites $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$
M. Matsukawa, A. Tamura, Y. Yamato, T. Kumagai, S. Nimori, R. Suryanarayanan
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 310, pp. e283-e285, 2007
- [27] Metamagnetic transitions, electronic structures and quantum critical point of $\text{CeRu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$
M. Sugi, T. Fujiwara, Y. Matsumoto, T. Isshiki, N. Kimura, T. Komatsubara, H. Aoki, I. Satoh, T. Terashima, S. Uji
J. Mag. Mag. Mat. , 310 (2) , 2007
- [28] UGe₂: Low-temperature resistivity measurements in a wide range of magnetic field and pressure
T. Terashima, K. Enomoto, T. Konoike, T. Matsumoto, S. Uji, N. Kimura, M. Endo, T. Komatsubara, H. Aoki, K. Maezawa
J. Mag. Mag. Mat. , 310 (2), 2007
- [29] Synchrotron X-ray Diffraction for Pyrolytic Magnetic Carbon
K. Kamishima, T. Noda, F. Kadonome, K. Kakizaki, N. Hiratsuka
J. Magn. Magn. Mater. 310, pp. e346-e348, (2007)
- [30] Effect of High Pressure on the Magnetocaloric Properties of $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$
L. Jia, J. R. Sun, B. G. Shen, D. X. Li, S. Nimori
J. Appl. Phys., 101 (2007) 106108 1-3
- [31] Magnetic Ordering in $(\text{Th}_x\text{U}_x)\text{Co}_2\text{X}_2$ (X=Ge, Si) Solid Solutions
T. Yamamura, D. X. Li, M. Kuznietz, Y. Shiokawa
J. Appl. Phys. 103 (2008) 07A916 1-3
- [32] Ac Susceptibility Studies of Spin Freezing Behavior in U_2CuSi_3
D. X. Li, S. Nimori, T. Yamamura, Y. Shiokawa
J. Appl. Phys. 103 (2008) 07B715 1-3
- [33] 金属系超伝導線材技術
熊倉浩明、竹内孝夫
応用物理 76 (2007) 44-49

- [34] Micro-Patterned Organic Electroluminescent Devices
Y.Pihosh, I.Turkevych, M.Goto, A.Kasahara, T.Takamasu, M.Tosa
JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS PART 1-REGULAR PAPERS SHORT NOTES & REVIEW PAPERS
Vol.47, No. 2, P.1263~1265, 2008
- [35] Magnetism in PrRhSn studied on a single crystal
M. Mihalik, H. Kitazawa, M. Diviš, V. Sechovský
J. Alloy and Comp. 460 (2008) 26-30
- [36] Re-entrant Spin-glass Behavior in CeAu₂Si₂
D. X. Li, T. Yamamura, S. Nimori, Y. Shiokawa
J. Alloys and Compounds, 451(2008) 461-463
- [37] Organic conductors – from fundamentals to nonlinear conductivity
T. Mori and T. Kawamoto
Annu. Rep. Prog. Chem., Sect C: Phys. Chem. **103**, 134 (2007)
- [38] Fabrication and characterization of *n*-type modulation-doped (Cd,Cr) Te quantum well
F.Takano, T.Nishizawa, H.Kinjo, J.W.Lee, S.Kuroda, H.Ofuchi, Y.Imanaka, T.Takamasu, G.Kido, K.Takita, H.Akinaga
AIP Conference Proceedings Vol.893, P.1193~1194, 2007
- [39] DNA electrophoresis under the gradient magnetic field / DNA electrophoresis under the gradient magnetic field
K.Yoshida, S.Ozawa, I.Yamamoto, M.Yamaguchi, K.Ogawa, T.Takamasu
PHYSICA STATUS SOLIDI A-APPLICATIONS AND MATERIALS SCIENCE, Vol.204, No.12, P.3918~3921, 2007
- [40] Molecular Dynamics in Paramagnetic Materials as Studied by Magic-Angle Spinning ²H NMR Spectra
M. Mizuno, Y. Suzuki, K. Endo, M. Murakami, M. Tansho, T. Shimizu
Journal of Physical Chemistry A, vol. 111, 12954-12960 (2007)
- [41] High field/fast ¹H MAS and ¹⁵N CP-MAS NMR studies on alanine tripeptide in antiparallel (AP) and parallel (P) forms:
Distinction of AP and P structures by ¹H and ¹⁵N hydrogen bond shifts, and of crystallographically independent two molecules
Yu Suzuki, Michi Okonogi, Kazuo Yamauchi, Hiromichi Kurosu, Masataka Tansho, Tadashi Shimizu, Hazime Saito
and Tetsuo Asakura
Journal: Journal of Physical Chemistry B, Vol. 111, 2007
- [42] Anomalous Magnetic Field Effects on the Photochemical Reactions in Ionic Liquid under Ultrahigh Fields of up to 28 T
Atom Hamasaki, Tomoaki Yago, Tadashi Takamasu, Giyuu Kido, and Masanobu Wakasa
Journal of Physical Chemistry B, American Chemical Society, 2008, *112*, pp.3375-3379
- [43] Photocatalytic properties of titanium dioxide sputtered on nanostructured substrate
I.Turkevych, Y.Pihosh, M.Goto, A.Kasahara, M.Tosa, S.Kato, K.Takehana, T.Takamasu, G.Kido, N.Koguchi
THIN SOLID FILMS Vol.16, No. 9, P.2387~2391, 2008
- [44] Magneto-optical properties of *n*-type modulation-doped (Cd,Cr)Te quantum well
F.Takano, T.Nishizawa, Jeung Woo Lee, S.Kuroda, Y.Imanaka, T.Takamasu, H.Akinaga
PHYSICA E-LOW-DIMENSIONAL SYSTEMS & NANOSTRUCTURES, Vol.40, No. 5, P.1166~1168, 2008
- [45] Magic-angle-spinning NMR at 30 T with a Hybrid Magnet
Kenjiro Hashi, Tadashi Shimizu, Teruaki Fujito, Atsushi Goto, Shinobu Ohki, Keiji Shimoda, Yasuhiro Tobu
and Koji Saito
Chimistry Letters 36, 884-885 (2007)
- [46] One-Dimensional Bromo-Bridged Ni^{III} Complexes [Ni(S,S-bn)₂Br]Br₂ (S,S-bn=2S,3S-diaminobutane): Synthesis,
Physical Properties, and Electrostatic Carrier Doping
Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita, Hiroyuki Matsuzaki, Hiroshi Okamoto, Hisaaki Tanaka, Shin-ichi Kuroda,
Atsushi Goto, Tadashi Shimizu, Taishi Takenobu and Yoshihiro Iwasa
Chimistry - A European Journal 14, 472 - 477 (2008)
- [47] Magnetically Induced Orientation of Mesochannels in Mesoporous Silica Films under 30 Tesla
Y. Yamauchi, M. Sawada, M. Komatsu, A. Sugiyama, T. Osaka, N. Hirota, Y. Sakka, K. Kuroda
Chemistry - An Asian Journal, Vol. 2, 2007
- [48] 磁場を用いた部分配向材料の作製
山登正文, 野村伸悟, 木村恒久
CHEMICAL INDUSTRY, Vol. 58, 2007 年
- [49] Nanorods of Endohedral Metallofullerene Derivative
T. Tsuchiya, R. Kumashiro, K. Tanigaki, Y. Matsunaga, M. O. Ishitsuka, T. Wakahara, Y. Maeda, Y. Takano, M. Aoyagi,
T. Akasaka, M. T. H. Liu, T. Kato, K. Suenaga, J. S. Jeong, S. Iijima, F. Kimura, T. Kimura, S. Nagase
J. Am. Chem. Soc. **130**, 450-451 (2008)

- [50] 強磁場 NMR の物性研究への応用
 端健二郎, 清水 禎, 後藤 敦
 化学工業 58 卷 11 号 836-840 (2007)
- [51] High-Resolution NMR with Resistive and Hybrid Magnets: convolution Using a Field-Fluctuation Signal,
 T.Iijima, K.Takegoshi, K.Hashi, T.Fujito, and T.Shimizu
 J.Magn. Reson., 184, 258-262(2007)
- [52] 13C-17O REAPDOR NMR as a Tool for Determining Secondary Structure in Polyamides
 T. Gullion, K. Yamauchi, M. Okonogi, T. Asakura
 Macromolecules, Vol.40, 2007
- [53] Quantification of Isothermal Phase Transformation in Solid Metals Based on Measurement of Magnetic Susceptibility
 Takuya Ono, Kensuke Sassa, Kazuhiko Iwai, Hideyuki Ohtsuka and Shigeo Asai
 ISIJ International, 47(2007), 608-611.
- [54] Effects of a High Magnetic Field on Bainitic and Martensitic Transformations in Steels
 Hideyuki Ohtsuka
 Materials Trans., 48(2007), No. 11 p.2851-2854.
- [55] 強磁場中拡散変態を利用した金属系材料の組織制御
 大塚秀幸
 材料の科学と工学 44(2007), 24-28
- [56] Ferrite-Induced Immobilization of Pb-Contaminated Soil and Application of Magnetic Separation
 Kiyoshi Omine, Hidetoshi Ochiai, Yuta Tajiri, Noriyuki Hirota and Hidehiko Okada
 GeoCongress 2008: Geotechnics of Waste Management and Remediation ASCE, Geotechnical Special Publication,
 No.177, pp.732-739, 2008.
- [57] Exploration of a Standing Mesochannel System with Antimatter/Matter Atomic Probes
 H. K. M. Tanaka, Y. Yamauchi, T. Kurihara, Y. Sakka, K. Kuroda, A. P. Mills, Jr.
 Advanced Materials, in press, 2008
- [58] 強磁場によるパール顔料の配向 (2) 磁気モジュレーターによるパール顔料のパターンニング
 淵田泰司, 高橋敦, 北原清志, 山登正文, 木村恒久
 日本印刷学会誌, Vol.45, 2008 年
- [59] 磁場配向から見た結晶性高分子の熔融結晶化における初期構造の大きさ
 山登正文, 木村恒久
 高分子論文集, Vol.64, 2007 年
- [60] Progress in Control of Microdomain Orientation in Block Copolymers --- Efficiencies of Various External Fields
 S. Sakurai
 (Feature Article) Polymer, 49, pp. 2781-2796 (2008)
- [61] Magnetic Orientation of Lamellar Microdomains in All-Amorphous Block Copolymer Bulk and Solutions
 S. Sakurai, A. Yasui, T. Kiyoshi, F. Kimura, T. Kimura
 投稿準備中
- [62] Magnetic Orientation of Cylindrical Microdomains in an Ultra-Thin Film of All-Amorphous Block Copolymers
 S. Sakurai, Y. Tsuji, A. Yasui, H. Masunaga, S. Sasaki, H. Okuda, T. Kiyoshi, M. Yamato, F. Kimura, T. Kimura
 投稿準備中
- [63] Anisotropic elasticity of magnetically ordered agarose gel
 Isao Yamamoto, Shun Ozawa, Tetsuya Makino, Masuhiro Yamaguchi and Tadashi
 Sci. Tech. Adv. Mater. Vol. 9 (2008) 024214
- [64] Magnetomigration of a Single Ion in the Aqueous Solution
 T. Takeda, Y. Kamiyama, I. Yamamoto and M. Yamaguchi
 EPM2006 Proc, (2007) pp. 821-824
- [65] 有機伝電体における磁場誘起超伝導
 S.Uji
 日本金属学会誌, vol.71/Number.11, 2007
- [66] 急熱急冷変態法 Nb₃Al 超伝導体の急熱急冷条件の最適化
 飯嶋安男, 菊池章弘, 伴野信哉, 竹内孝夫
 日本金属学会誌, 第 71 卷第 11 号, 2007
- [67] Sn-Ta 系および Sn-Ti 系合金を用いたジェリーロール法 Nb₃Sn 超伝導線材の研究
 太刀川恭治, 露木達朗, 林裕貴, 中田光栄, 竹内孝夫, 岩城源三
 日本金属学会誌, 71 卷, 946-951 頁, 2007 年 11 月

- [68] MgB₂ 超伝導線材の開発と将来展望
松本明善、熊倉浩明
日本金属学会誌, 71 巻, 2007
- [69] V₃Ga 超伝導線材における高 Ga 濃度 Cu-Ga 化合物粉末を経由した新製法
菱沼良光、菊池章弘、飯島安男、竹内孝夫、西村新
日本金属学会誌, Vol.71, November, (2007), pp.959-pp.965
- [70] クラッドチップ押し出し法による合金系超伝導材料の線材化
斎藤 栄、山崎貴雄、安藤勇貴、久保雄司、紺野幸夫、竹内孝夫、伴野信哉、菊池章弘、飯島安男、二森茂樹
日本金属学会誌 71 巻・11 号・pp.966-971, 2007 年
- [71] Development of Nb₃Al wires for future accelerator magnets and measurements of their critical current density and critical temperature
C. Mitsuda, K. Tsuchiya, A. Terashima, T. Takeuchi, N. Banno, S. Nimori, A. Kikuchi, Y. Iijima, Y. Seki, M. Ohno, T. Takao, K. Nakamura, K. Tagawa
IEEE Trans. Appl. Superconductivity, Vol.17, No. 2 (2007) pp. 2693-2696
- [72] Relationship between bcc-deformation, transformation temperature and microstructure in Nb₃Al wires
N. Banno, T. Takeuchi, H. Kitaguchi, K. Tagawa, Y. Iijima and A. Kikuchi
IEEE Trans. Appl. Supercond. vol. 17, no. 2, pp. 2688-2692, 2007
- [73] Optimization of the Sn-Ta sheet Composition in Jelly Roll Processed (Nb,Ta)₃Sn Wires
K.Tachikawa, Y.Koyata, T.Tsuyuki, M.Kawanabe and T.Takeuchi
IEEE Trans. Appl. Superconductivity, Vol. 17, pp2647-2650, June, 2007
- [74] Superconducting properties of V-Ti alloys
M. Tai, K. Inoue, A. Kikuchi, T. Takeuchi, T. Kiyoshi and Y. Hishinuma
IEEE Trans. Appl. Supercond., 17 (2007) 2542-2545
- [75] Fabrication and operation of a RHQT Nb₃Al in-sert coil generating 4.5 T at 4.2 K in 15 T back-up field
T. Takeuchi, H. Kitaguchi, N. Banno, Y. Iijima, A. Kikuchi, K. Tagawa, Y. Suzuki, M. Yoshikawa and S. Hayashi
IEEE Trans. Appl. Supercond., 17 (2007) 2684-2687
- [76] The characteristics of Bi-2223/Ag conductor for High Field Application
Seyong Choi, Tsukasa Kiyoshi, Shinji Matsumoto, Kikuo Itoh, Takashi Hase, Kyoji Zaitzu, Mamoru Hamada, and Michinaka Sugano
IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol. 18, No. 2, pp1159-1162, JUNE 2008
- [77] Structure and High-Field Performance of Jelly Roll Processed Nb₃Sn Wire Using Sn-Ta and Sn-Ti Based Alloy Sheet
K.Tachikawa, T.Tsuyuki, Y.Hayashi, K.Nakata and T.Takeuchi
Adv. in Cryogenic Engineering (Materials), Vol. 54, pp244-251, March, 2008
- [78] Bi-2223 テープ線材の高磁界特性技術の現状
長谷 隆司、財津 享司、濱田 衛、崔 世鎔、木吉 司
超電導 Web21, 2008 年 4 月号
- [79] 超 1GHz NMR マグネットを目指した Bi-2223 テープ線材の高磁場特性評価
長谷 隆司、財津 享司、濱田 衛
(社) 未踏科学技術協会 超伝導科学技術研究会の会報, Forum of Superconductivity Science and Technology News (FSST NEWS), No.117, 2008 年
- [80] Change in properties of superconducting magnet materials by fusion neutron irradiation
Nishimura, S. Nishijima, T. Takeuchi, T. Nishitani
Fusion Engineering and Design 82 (2007) 1555-1560
- [81] An internal Mg-Li alloy composite process for the fabrication of MgB₂ wire
K. Togano, H. Fujii, T. Takeuchi and H. Kumakura
Supercond. Sci. Technol., 20 (2007) 629-633
- [82] Composite process for the fabrication of MgB₂ wire using ductile Mg?Li alloy
K. Togano, H. Fujii, T. Takeuchi and H. Kumakura
Supercond. Sci. Technol. 20 (2007) 239-243
- [83] Fabrication and superconducting properties of PIT-V₃Ga mono-cored wires using high Ga content Cu-Ga compound powders
Y. Hishinuma, A. Kikuchi, Y. Iijima, Y. Yoshida, T. Takeuchi and A. Nishimura
Superconductor Science and Technology, Vol. 20, (2007), pp.569-pp.573
- [84] Superconducting properties and microstructure of MgB₂ wires synthesized with a low-temperature diffusion process
Y. Hishinuma, K. Kikuchi and T. Takeuchi
Superconductor Science and Technology, Vol.20, (2007), p.1178-p.1183

- [85] 冷凍機冷却低温超電導コイルへの有効電力法に基づくクエンチ保護システム適用に関する基礎的検討
竹内和哉、七戸希、村瀬暁、金錫範、西島元、渡辺和雄、竹内孝夫、伴野信哉、菊池章弘
低温工学 42 (2007) 383-388
- [86] 超伝導マグネット材料
奥野清, 竹内孝夫
原子力ハンドブック (オーム社) 2007 pp. 999-1001
- [87] 超電導材料と導体 (小特集 磁場閉じこめ核融合炉に向けた超伝導マグネット工学)
竹内孝夫, 木須隆暢, 小泉徳潔
J. Plasma Fusion Res., 83 (2007) 44-49
- [88] 急熱急冷変態法 Nb3Al 線材の長尺化の展望
竹内孝夫
工業材料 55 (2007) pp.78-81.

口頭発表

- [1] ハイブリッド磁石での高分解能NMR
飯島隆広, 竹腰清乃理, 端健二郎, 藤戸輝昭, 清水禎
20周年記念, 第40回固体NMR・材料研究会/第5回固体NMRフォーラム合同研究会(京都), 2006-10/16-17
- [2] 希土類三元系化合物 RPdIn , RPtIn の磁氣的性質, MIHALIK Matus
北澤英明, Vladimir Sechovsky
日本物理学会 2007 年春季大会, 鹿児島大学, 2007/03/18-2007/03/21
- [3] 幾何学的フラストレーション系 $\text{TbPd}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}$ の磁気転移と同相構造転移
北澤英明, Andreas DOENNI, Lukas Keller, Peter Fisher, Jiri Prchal
日本物理学会 2007 年春季大会, 鹿児島大学, 2007/03/18-2007/03/21
- [4] EBSD による急熱急冷変態法 Nb_3Al 結晶粒径の解析
竹内孝夫, 伴野信哉, 菊池章弘, 飯嶋安男, 土屋清澄, 満田史織
日本金属学会 2007 年春期講演大会 2007/03/27-29, 千葉工大津田沼キャンパス
- [5] 高 Ga 濃度 Cu-Ga 化合物/V 複合体を用いた V_3Ga 超伝導多芯線材の作製
菱沼良光
日本金属学会 2007 年春期講演大会 2007/03/27-29, 千葉工大津田沼キャンパス
- [6] メカニカルアロイング法による $\text{Nb}(\text{Al})$ 過飽和固溶体の生成
伴野信哉, 竹内孝夫, 斎藤 栄, 備前島康弘
日本金属学会 2007 年春期講演大会 2007/03/27-29, 千葉工大津田沼キャンパス
- [7] In-situ-PIT 法によって作製した MgB_2 超伝導線材への添加物依存性
松本明善, 植松宏, 北口仁, 熊倉浩明, 山田秀之, 内山順仁
日本金属学会 2007 年春期講演大会 2007/03/27-29, 千葉工大津田沼キャンパス
- [8] 拡散型固相/固相変態に及ぼす強磁場の影響
大塚秀幸
2007 年日本鉄鋼協会第 153 回春季講演大会, 2007/03/27-29, 千葉工業大学
- [9] 磁場配向ゲルの力学特性 III
山本勲, 牧野哲也, 河上朋弥, 山口益弘
第 54 回応用物理学会関係連合講演会, 28a-M-12, 予稿集 1, p. 493, March 28(2007) 青学大.
- [10] ゼラチン溶液のゾルゲル転移に対する磁場中光学測定
斉藤秀次, 星山俊輔, 山本勲, 山口益弘
第 54 回応用物理学会関係連合講演会, 28a-M-13, 予稿集 1, p. 493, March 28(2007) 青学大.
- [11] 強磁場 NMR の物性研究への応用
端健二郎, 清水禎, 後藤敦, 大木忍
第 41/6 回固体 NMR・材料フォーラム, 2007.5.8, 東京大学 山上会館
- [12] 半導体における動的核偏極技術の開発 2
後藤 敦, 加藤誠一, 大木 忍, 端健二郎, 清水 禎
第 41/6 回固体 NMR・材料フォーラム, 2007.5.8, 東京大学 山上会館
- [13] 強磁場中相変態を利用した組織制御
大塚秀幸
第 64 回 (平成 19 年度春季) 日本熱処理技術協会講演大会 2007/5/10-11, 東工大
- [14] Effects of a high magnetic field on martensitic and bainitic transformations in Fe-based alloys
Hideyuki Ohtsuka
The 1st international symposium on steel science 2007(IS3-2007), Kansai Seminar House, Kyoto, Japan, 5.16-19, 2007
- [15] 高 Ga 濃度 Cu-Ga 化合物/V 複合体を用いた V_3Ga 超伝導多芯線材の組織と超伝導特性
菱沼良光
2007 年度 春季低温工学・超電導学会, 2007/5/16-18, 千葉大学
- [16] 二段スタック・Cu 安定化 Nb_3Al 線材の変態熱処理条件
伴野信哉, 竹内孝夫, 北口仁, 飯嶋安男, 菊池章弘, 田川浩平
2007 年度 春季低温工学・超電導学会, 2007/5/16-18, 千葉大学
- [17] EBSD で解析した急熱急冷変態法 Nb_3Al 結晶粒径分布と J_c との相関
竹内孝夫, 伴野信哉, 菊池章弘, 飯嶋安男, 土屋清澄, 満田史織
2007 年度 春季低温工学・超電導学会, 2007/5/16-18, 千葉大学

- [18] マイクロコイルパルス磁場発生と希土類ドーブ AIAs の強磁場物性に関する研究
高増正
特定領域” 100 テスラ領域の強磁場スピン科学” 19 年度スタートアップ会議,2007/05/25-26, NIMS
- [19] 半導体低次元の強磁場分光
今中康貴, 竹端寛治, 高増正, 木戸義勇
特定領域” 100 テスラ領域の強磁場スピン科学” 19 年度スタートアップ会議,2007/05/25-26, NIMS
- [20] 希土類 3 元系化合物の強磁場物性,
北澤英明
特定領域” 100 テスラ領域の強磁場スピン科学” 19 年度スタートアップ会議,2007/05/25-26, NIMS
- [21] 溶融過程を含まない V-Ti 合金線材の作製
斎藤 栄, 安藤勇貴, 久保雄司, 山崎貴雄, 竹内孝夫
日本塑性加工学会 平成 19 年度春期講演会, 2007 年 5 月 25 日-27 日, 名古屋大学
- [22] 高磁場固体 1H ならびに 17O-NMR 法によるアラニンオリゴマーの構造解析と化学シフト計算
農工大 鈴木悠・山内一夫・朝倉哲郎, 奈良女子大 黒子弘道, シェフィールド大 Mike P. Williamson,
物材機構 清水禎・丹所正孝
第 56 回高分子年次大会, 2007/5/29-31, 国立京都国際会館
- [23] 鉄キレートを選択的にドーブしたシリンダー状マイクロ相分離構造の磁場配向
安井章文, 木村史子, 木村恒久, 鄭然桓, 櫻井伸
第 56 回高分子年次大会, 2007/5/29-31, 国立京都国際会館
- [24] 強磁場中で低分子ゲル化剤が形成する特異的超分子構造
鄭然桓, 安井章文, 木村史子, 木村恒久, 原滋郎, 岡本茂, 山本勝宏, 櫻井和朗, 櫻井伸一
第 56 回高分子年次大会, 2007/5/29-31, 国立京都国際会館
- [25] 時間変動磁場を用いたポリエチレンテレフタレート結晶の精密配向制御
山登正文, 鈴木克行, 木村恒久
第 56 回高分子年次大会, 2007/5/29-31, 国立京都国際会館
- [26] DNA Electrophoresis under the Gradient Magnetic Field
K. Yoshida, S. Ozawa, I. Yamamoto and M. Yamaguchi
1st International Symposium on Advanced Magnetic Materials (ISAMMA2007), Abs. p. 97, QD13, May 30th (2007),
Jeju, Korea
- [27] Anisotropic Elasticity of Magnetically Ordered Agarose Gel
I. Yamamoto, T. Makino and M. Yamaguchi
1st International Symposium on Advanced Magnetic Materials (ISAMMA2007), Abs. p. 287, GB08, (June 1st. 2007),
Jeju, Korea.
- [28] 過渡吸収法による高粘性アルコール系溶媒中での光化学反応の磁場効果測定
浜崎亜富, 早瀬裕子, 田中深雪, 若狭雅信, 高増正, 坂口善生
日本磁気科学会第 2 回年次大会, 2007.06.06 - 06.08, 大阪大学吹田キャンパス銀杏会館
- [29] 超伝導マグネットの新しい作製技術に関する研究 -Nb3Al への適用-
安藤努, 豊谷和晃, 宮副照久, 廣田憲之, 和田仁, 塚本進, 方波見正巳, 尾崎修, 木吉司
日本磁気科学会第 2 回年次大会, 2007.06.06 - 06.08, 大阪大学吹田キャンパス銀杏会館
- [30] 液晶電解液を用いた配向性導電性高分子の磁場電解合成
後藤博正, 二森茂樹
日本磁気科学会第 2 回年次大会, 2007.06.06 - 06.08, 大阪大学吹田キャンパス銀杏会館
- [31] ブロックコポリマーが形成するマイクロ相分離構造に鉄キレートを選択的にドーブすることによる
磁場配向の高度化
安井章文, 木村史子, 木村恒久, 鄭然桓, 櫻井伸一
日本磁気科学会第 2 回年次大会, 2007.06.06 - 06.08, 大阪大学吹田キャンパス銀杏会館
- [32] 低分子ゲル化剤が形成するラメラ状のナノ自己集合構造に与える強磁場の影響
鄭然桓, 安井章文, 木村史子, 木村恒久, 岡本茂, 山本勝宏, 櫻井和朗, 櫻井伸一
日本磁気科学会第 2 回年次大会, 2007.06.06 - 06.08, 大阪大学吹田キャンパス銀杏会館
- [33] トンネル水素化反応への磁場効果
笹原茂生, 末次正和, 飯山拓, 尾関寿美男, 阿部晴雄
日本磁気科学会第 2 回年次大会, 2007.06.06 - 06.08, 大阪大学吹田キャンパス銀杏会館

- [34] パール顔料の磁場配向
 涸田泰司, 高橋敦, 北原清志, 山登正文, 木村恒久
 日本磁気科学会第2回年次大会, 2007.06.06 - 06.08, 大阪大学吹田キャンパス銀杏会館
- [35] 磁気配向の回転拡散模型
 山口益弘, 山本勲, 小川恭平
 第2回日本磁気科学会年次大会, 10-06, 要旨集 pp.15-16, 6th June(2007) 阪大.
- [36] 試料回転法による配向状態の制御
 小川恭平, 梶浦俊輔, 小田桐護, 山本勲
 第2回日本磁気科学会年次大会, 1P-14, 要旨集 pp.117-118, 6th June(2007) 阪大.
- [37] 勾配磁場中での DNA 電気泳動
 吉田孝平, 小澤瞬, 池田真大, 山本勲
 第2回日本磁気科学会年次大会, 1P-15, 要旨集 pp.119-120, 6th June(2007) 阪大.
- [38] 磁場配向ゲルの異方的弾性特性
 小澤瞬, 堀由布子, 牧野哲也, 山本勲
 第2回日本磁気科学会年次大会, 1P-16, 要旨集 pp.121-122, 6th June(2007) 阪大.
- [39] Microdomain Orientation in Chelate-Doped Block Copolymers with High Magnetic Field
 A. Yasui, F. Kimura, T. Kiyoshi, T. Kimura, Y. Jeong, and S. Sakurai
 International Conference of Research Institute for Chemical Science (ICRIS' 07) The Science and Technology of Well-Controlled Polymer Assemblies / June 11-13, 2007 / Kyoto, Japan (2007/06/12)
- [40] Magnetic Field Effects on the Photochemical Reactions in Ionic Liquids Under Ultra-High Fields of up to 27T
 A.Hamasaki, T.Takamasu, Y.Sakaguchi, M.Wakasa
 Spin Chemistry Meeting 2007, Venice, Italy, 2007.6.18 - 6.21
- [41] 鉄キレートをドーブしたシリンダー状マイクロ相分離構造の磁場配向
 安井章文, 鄭然桓, 櫻井伸一, 木村史子, 木村恒久
 繊維学会平成19年度年次大会 タワーホール船堀 (江戸川区総合区民ホール) 2007.6.20-22
- [42] 強磁場中で形成される低分子ゲル化剤の超分子構造の特異性
 鄭然桓, 安井章文, 木村史子, 木村恒久, 原滋郎, 岡本茂, 山本勝宏, 櫻井和朗, 櫻井伸一
 繊維学会平成19年度年次大会 タワーホール船堀 (江戸川区総合区民ホール) 2007.6.20-22
- [43] 高勾配磁場を用いた DNA 電気磁気泳動法
 山本勲, 高増正
 物質・材料研究機構共同研究発表報告会, 29th June(2007) つくば.
- [44] 熱分解炭素の磁性および構造物性,
 神島謙二, 門目大司, 宮田大資, 柿崎浩一, 平塚信之,
 粉体粉末冶金協会 平成19年度春季大会講演会 (2007/6)
- [45] Effect of charge state in nearby quantum dots on quantum Hall effect
 K.Takehana, Y.Imanaka, T.Takamasu, M.Henini, L.Eaves
 EP2DS-17, Genova, Italy, 2007.7.15 - 7.20
- [46] キレートをドーブしたシリンダー状マイクロ相分離構造の強磁場中での配向制御
 安井章文, 鄭然桓, 木村史子, 木村恒久, 櫻井伸一
 第53回高分子研究発表会 (神戸) 兵庫県中央センター 2007.7.20
- [47] 強磁場下における低分子ゲル化剤の特異的な超分子構造形成
 鄭然桓, 安井章文, 木村史子, 木村恒久, 櫻井和朗, 櫻井伸一
 第53回高分子研究発表会 (神戸) 兵庫県中央センター 2007.7.20
- [48] Anomalous Magnetic Field Effects on the Photochemical Reactions in an Ionic Liquid under Ultrahigh Fields up to 20 T
 A.Hamasaki, T.Takamasu, Y.Sakaguchi, M.Wakasa
 COIL-2, パシフィコ横浜, 横浜市, 2007.8.5 - 8.10
- [49] Development of RHQT-Processed Nb3Al Wire for High-Field Accelerator Magnet Applications
 K. Tsuchiya, C. Mitsuda, A. Terashima, A. Yamamoto, T. Takeuchi, N. Banno, S. Nimori, A. Kikuchi, Y. Iijima, K. Okamoto, T. Fukuda, K. Takenaka, T. Takao, and K. Tagawa
 MT-20-20th International Conference on Magnet Technology, Aug 27- 31, 2007, Philadelphia, USA
- [50] 21T@4.2K magnet using RHQT Nb3Al insert coils: design and preliminary test results
 H. Kitaguchi, T. Takeuchi, N. Banno and M. Yoshikawa
 MT-20-20th International Conference on Magnet Technology, Aug 27- 31, 2007, Philadelphia, USA

- [51] Electron Backscatter Diffraction Analysis of RHQT Nb₃Al Grain Structure Aiming for High-Jc
T. Takeuchi, S. Nimori, N. Banno, A. Kikuchi, Y. Iijima, K. Tsuchiya and C. Mitsuta
MT-20-20th International Conference on Magnet Technology, Aug 27- 31, 2007, Philadelphia, USA
- [52] The characteristics of Bi-2223/Ag conductor for high magnetic field application
S. Choi, T. Kiyoshi, S. Matsumoto, K. Itoh, M. Sugano, T. Hase, K. Zaitzu, M. Hamada
MT-20-20th International Conference on Magnet Technology, Aug 27- 31, 2007, Pennsylvania USA
- [53] Strain analysis of $I_c(\epsilon)$ characteristic of YBCO coated conductor measured by an Walters spring
M. Sugano, S. Choi, T. Miyazoe, K. Miyamatsu, T. Ando, K. Itoh, T. Kiyoshi, H. Wada
MT-20-20th International Conference on Magnet Technology, Aug 27- 31, 2007, Philadelphia, USA
- [54] Cyclotron Resonance in 2D electron systems of II-VI Diluted Magnetic Semiconductor
Y.Imanaka, K.Takehana, T.Takamasu, G.Kido, G.karczewski, T.Wojtowicz, J.Kossut
IRMMW-THz 2007, Cardiff, United Kingdom, 2007.9.2 - 9.7
- [55] Infrared Photoconductivity of Te donor in Ge
H.Nakata, A.Yokoyama, Y.Imanaka, K.Takehana, T.Takamasu
IRMMW-THz 2007, Cardiff, United Kingdom, 2007.9.2 - 9.7
- [56] フラーレンナノウイスキー・チューブの C₆₀ 分子運動
北澤英明
2007 年秋季第 68 回応用物理学会学術講演会,応用物理学会,2007/09/04-8, 北海道工業大学
- [57] MgB₂ 超伝導薄膜の高磁界特性
松本明善, 小林裕希, 高橋健一郎, 北口仁, 熊倉浩明
2007 年秋季第 68 回応用物理学会学術講演会,応用物理学会,2007/09/04-8, 北海道工業大学
- [58] 光化学反応の磁場効果測定を用いたイオン液体構造の検討
浜崎垂富, 高増正, 坂口喜生, 若狭雅信
2007 年秋季第 68 回応用物理学会学術講演会,応用物理学会,2007/09/04-8, 北海道工業大学
- [59] 試料回転法による配向状態の制御 II
小川恭平, 小田桐護, 山本勲
第 68 回応用物理学会学術講演会, 5a-M-2, 予稿集 I (2007) p. 462, 2007 年 9 月 5 日北海道工業大学
- [60] 勾配磁場中での DNA 電気泳動 III
吉田孝平, 池田真大, 山本勲
第 68 回応用物理学会学術講演会, 5a-M-4, 予稿集 I (2007) p. 463, 2007 年 9 月 5 日北海道工業大学
- [61] 単一イオンに対する磁気ミグレーション
山本勲, 高田恵介, 山口益弘
第 68 回応用物理学会学術講演会, 5a-M-5, 予稿集 I (2007) p. 463, 2007 年 9 月 5 日北海道工業大学.
- [62] 磁場配向ゲルの力学特性 IV
小澤瞬, 堀由布子, 山本勲
第 68 回応用物理学会学術講演会, 7p-B-8/III, 5th, Sept. (2007) 道工大, 予稿集 3, p. 1242.
- [63] 金属材料における組織形成過程に及ぼす磁場効果
大塚秀幸
シンポジウム「電磁場下における様々な現象とその制御-固体金属から流体まで」- 2007 年秋季
第 68 回日本応用物理学会学術講演会 2007/09/04-8, 北海道工業大学
- [64] 骨形成におよぼす静磁場効果に関する研究
小多雄太, 柿川真紀子, 鈴木信雄, 山田外史, 廣田憲之
平成 19 年度電気関係学会北陸支部連合大会, (2007/9/8-9) 福井工業大学
- [65] 21.8T高磁場NMR法によるホウケイ酸アルミニウム系ガラスの詳細構造解析
関庚薫, 山本清, 村上美和, 丹所正孝, 清水禎
第46回NMR討論会(日本核磁気共鳴学会), 2007/9/11-13, 札幌コンベンションセンター
- [66] 骨形成におよぼす交流磁場効果
小多雄太, 柿川真紀子, 鈴木信雄, 山田外史, 北村敬一郎, 服部淳彦, 廣田憲之, 岩坂正和, 上野照剛
第31回日本応用磁気学会, 東京 (2007.9.11-14, 学習院大学)
- [67] Study of RHQT-processed Nb₃Al Wires for High-Fied Accelerator Magnet Applications
C. Mitsuda, K. Tsuchiya, A. Terashima, A. Yamamoto, T. Takeuchi, N. Banno, S. Nimori, A. Kikuchi, Y. Iijima,
K. Okamoto, T. Fukuda, K. Takenaka, T. Takao, K. Nakamura and K. Tagawa
8th European Conference on Applied Superconductivity, Sep 16-20, 2007, Brussels, Belgium

- [68] A New Approach to MgB₂ Superconducting Magnet Fabrication
A. Miyazoe, H. Abe, T. Ando, N. Hirota, M. Sekino, H. Wada
The 8th European Conference on Applied Superconductivity (EUCAS' 07), Brussels, Belgium, Sep. 16-20, 2007
- [69] The superconducting properties of MgB₂ thin films fabricated by precursor and post-annealing method
Matsumoto Akiyoshi, Kobayashi Yuki, Takahashi Kenichiro, Kitaguchi Hitoshi, Kumakura Hiroak
The 8th European Conference on Applied Superconductivity (EUCAS' 07), Brussels, Belgium, Sep. 16-20, 2007
- [70] The new route process of V₃Ga mono-cored and multifilamentary wires using high Ga content Cu-Ga compound and V matrix precursor
Yoshimitsu Hishinuma
The 8th European Conference on Applied Superconductivity (EUCAS' 07), Brussels, Belgium, Sep. 16-20, 2007
- [71] 光化学反応の磁場効果によるイオン液体構造の検討
浜崎亜富, 高増正, 坂口喜生, 若狭雅信
第 1 回分子科学討論会, 2007 年 9 月 17-20 日, 仙台・東北大
- [72] Formation of magnetically ordered gel and estimation of anisotropic elasticity
I. Yamamoto, Shum Ozawa and Kohei Yoshida
第 2 回材料電磁プロセス世界拠点セミナー, 要旨集 p. 7, 18th Sept. (2007) 名大 VBL
- [73] Cu 母相中に析出する Fe-Co 粒子の外部磁場による形状変化
菅野 千晴, 大塚 秀幸, 尾中 晋, 加藤 雅治, 藤居 俊之
日本金属学会 2007 年秋期 (第 141 回) 大会, 2007.9.19-21, 岐阜大学
- [74] 単芯 V/Ti(Nb/Zr)複合線から出発した拡散法合金系超伝導多芯線の試作
竹内孝夫, 瀧川博幸, 伴野信哉, 中川正規, 井上廉
日本金属学会 2007 年秋期 (第 141 回) 大会, 2007.9.19-21, 岐阜大学
- [75] Fe-18mol%Ga 合金の構造, 磁気特性に与える熱処理の影響
深谷智則, 土谷浩一, 戸高義一, 梅本実, 大塚秀幸
日本金属学会 2007 年秋期 (第 141 回) 大会, 2007.9.19-21, 岐阜大学
- [76] 強磁場中熱処理による鉄系合金の組織制御
大塚秀幸
討論会「組織形成過程に及ぼす磁場効果の解明」日本鉄鋼協会第 154 回秋季講演大会, 岐阜大学
- [77] ゲル化過程中で低分子ゲル化剤が形成するラメラ状集合体に及ぼす強磁場の影響—磁場印加による薄層化と熱安定性の向上
鄭然桓, 安井章文, 木村史子, 木村恒久, 岡本茂, 山本勝宏, 櫻井和朗, 櫻井伸一
第 56 回高分子討論会 名古屋工業大学 2007.9.19-21
- [78] 金属キレートを選択的にドーブしたブロック共重合体のマイクロ相分離構造の磁場配向
安井章文, 鄭然桓, 木村史子, 木村恒久, 岡本茂, 山本勝宏, 櫻井伸一
第 56 回高分子討論会 名古屋工業大学 2007.9.19-21
- [79] 有機ナノ凝集構造に与える磁場の効果
櫻井伸一, 安井章文, 鄭然桓
第 56 回高分子討論会 名古屋工業大学 2007.9.19-21
- [80] 低次元磁性体 Cu₃Mo₂O₉ の磁性 III
浜崎智彰, 黒江晴彦, 関根智幸, 長谷正司
日本物理学会第 62 回年次大会, 2007.9.21-24, 北海道大学
- [81] ガーネット系磁性体 AgCa₂Mn₂V₃O₁₂ および NdPb₂Mn₂V₃O₁₂ の反強磁性秩序
寺田典樹, 鈴木博之, 辻井直人, 北澤英明, 金子耕士, 目時直人, 阿波加淳司, 永田正一, 伊藤昌和
日本物理学会第 62 回年次大会, 2007.9.21-24, 北海道大学
- [82] 空間反転対称性の破れた重い電子系超伝導体 CeRhSi₃ の超伝導特性
菅原徹也, 木村憲彰, 青木晴善, 寺嶋太一, F.L évy, I. Sheikin
日本物理学会第 62 回年次大会 2007.9.21-24, 北海道大学
- [83] 層状マンガン酸化物の磁歪のステップ現象
大和 義昭, 熊谷 拓人, 松川 倫明, 小山 佳一, 小林 典男, 二森 茂樹, R. Suryanarayanan
日本物理学会第 62 回年次大会 2007.9.21-24, 北海道大学
- [84] 層状マンガン酸化物の磁歪ステップの圧力効果
熊谷 拓人, 大和 義昭, 松川 倫明, 小林 典男, 小山 佳一, 二森 茂樹, R. Suryanarayanan
日本物理学会第 62 回年次大会 2007.9.21-24, 北海道大学

- [85] 層状マンガ氧化物の熱膨張及び磁化の圧力効果
熊谷 拓人, 大和 義昭, 松川 倫明, 二森 茂樹, 小林 典男, 小山 佳一, R. Suryanarayanan
日本物理学会第 62 回年次大会 2007.9.21-24, 北海道大学
- [86] Yb ドープ GaAs/AlGaAs ヘテロ構造の発光, 輸送特性
高増正, 海津利行, 今中康貴, 竹端寛治
日本物理学会第 62 回年次大会 2007.9.21-24, 北海道大学
- [87] 強磁場における半導体ファラデー回転分光
今中康貴, 竹端寛治, 高増正, 木戸義勇
日本物理学会第 62 回年次大会 2007.9.21-24, 北海道大学
- [88] black SmS における巨大磁場効果－YbS との比較－
井村恭一郎, 松林和幸, 鈴木博之, 高増正, 今中康貴, 竹端寛治, 竹端寛治, 出口和彦, 佐藤憲昭
日本物理学会第 62 回年次大会 2007.9.21-24, 北海道大学
- [89] 有機伝導体の高周波電磁応答とスピン依存伝導
木俣基, 山口尚秀, 野田耕平, 碓香織, 寺嶋太一, 宇治進也, 今中康貴, 高増正, 山本浩史, 加藤礼三
日本物理学会第 62 回年次大会 2007.9.21-24, 北海道大学
- [90] 二機能性をもつ新規磁性有機半導体 Me-3,5-DIP[Ni(dmit)2]2 の磁性と伝導
碓香織, 山口尚秀, 木俣基, 野田耕平, 寺嶋太一, 宇治進也, 高坂洋介, 山本浩史, 加藤礼三
日本物理学会第 62 回年次大会 2007.9.21-24, 北海道大学
- [91] ハイブリッド磁石による固体高分解能 NMR の開発
端健二郎, 辻井直人, 清水禎, 後藤敦, 北澤英明, 大木忍
日本物理学会第 62 回年次大会 2007.9.21-24, 北海道大学
- [92] InP における核スピン偏極の転写ダイナミクス II
後藤敦, 清水禎, 端健二郎, 大木忍
日本物理学会第 62 回年次大会 2007.9.21-24, 北海道大学
- [93] K_n/NaK -FAU(1) における ^{27}Al NMR 特性の吸着濃度変化
五十嵐睦夫, 中野岳仁, 後藤敦, 端健二郎, 清水禎, 山道桂子, 野末泰夫
日本物理学会第 62 回年次大会 2007.9.21-24, 北海道大学
- [94] 定常磁場の SOD 欠損大腸菌による変異原性評価
吉江幸子, 池畑政輝, 早川敏雄 (鉄道総合技術研究所), 廣田憲之 (物質・材料研究機構)
電気学会 マグネティックス研究会, 2007/9/21, 東京大学
- [95] Interlayer coherency and anomalous magnetoresistance of the highly 2D organic superconductor k_H -(DMEDO-TSeF) $_2$ [Au(CN) $_4$](THF)
川本正, 森健彦, 山口尚秀, 寺嶋太一, 宇治進也, 白旗崇, 木舩愛, 吉野浩子, 今久保達郎
The Seventh International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets, ISCOM'2007 (スペイン・Peniscola・2007 年 9 月 24-29 日)
- [96] Vortex-antivortex dynamics in a 2D magnetic organic superconductor I-(BETS)2FexGa1-xCl4(x=0.37)
S.Uji
The Seventh International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets, ISCOM'2007 (スペイン・Peniscola・2007 年 9 月 24-29 日)
- [97] NMR study of YbAl $_3$ C $_3$ in high magnetic field
Satoru Tomizawa, Takeshi Mito, Shinji Wada, Kenjiro Hashi, Tadashi Shimizu, Atsushi Goto, Shinobu Ohki, Yoshiaki Kato and Masashi Kosaka
New Quantum Phenomena in Skutterudite and Related Systems, 2007/9/26-30, 神戸大学
- [98] メソポーラスシリカの一軸配向膜とヘリカルロッド
山根康之, 久保田佳那, 阿部晴雄, 尾関寿美男
第 21 回日本吸着学会研究発表会, 2007/9/27-28, 東京大学
- [99] 磁場を使ったカーボンナノチューブの配向とパターンニング
津田薫
日本化学会 第 1 回関東支部大会, 2007/9/27-28, 首都大学東京
- [100] 30T-NMR のためのアクティブシールドの開発
端健二郎, 清水禎, 後藤敦, 大木忍
第 42/7 回固体 NMR・材料フォーラム, 2007.11.6 京都平安会館

- [101] 金属キレートをドーブしたブロック共重合体のマイクロ相分離構造の強磁場による配向制御
安井章文, 鄭然桓, 木村史子, 木村恒久, 櫻井伸一
繊維学会平成 19 年度秋季研究発表 京都工芸繊維大学 2007.10.26-27
- [102] 強磁場下で低分子ゲル化剤が形成するラメラ状ナノ凝集構造の特異性と熱安定性
鄭然桓, 安井章文, 木村史子, 木村恒久, 岡本茂, 山本勝宏, 櫻井和朗, 櫻井伸一
繊維学会平成 19 年度秋季研究発表 京都工芸繊維大学 2007.10.26-27
- [103] Real-sized insert coils of RHQT-processed Nb₃Al superconductor
T. Takeuchi, H. Kitaguchi, Y. Iijima and A. Kikuchi
The 13th Japan-US Workshop on Advanced Superconductors , 2007/11/10-11, Gifu
- [104] The microstructures and Superconducting properties of MgB₂ tapes and films
Matsumoto Akiyoshi, Kobayashi Yuki, Takahashi Kenichiro, Kitaguchi Hitoshi, Kumakura Hiroaki
The 13th Japan-US Workshop on Advanced Superconductors , 2007/11/10-11, Gifu
- [105] Newly wire fabrication of V₃Ga multifilamentary wires using high Ga content Cu-Ga compound/V matrix precursor
Yoshimitsu Hishinuma
The 13th Japan-US Workshop on Advanced Superconductors , 2007/11/10-11, Gifu
- [106] Property of the Ionic Liquid as Studied by the High Magnetic Field Effects on the Photo Chemical Reaction of up to 28T
A.Hamasaki, T.Takamasu, T.Yago, Y.Sakaguchi, M.Wakasa
International Conference on Magneto-Science(ICMS 2007), Hiroshima, Japan, 2007.11.11 – 15
- [107] Rotational Diffusion Model of Magnetic Alignment
Masuhiro Yamaguchi, Kyohei Ogawa, Isao Yamamoto
International Conference on Magneto-Science(ICMS 2007), Hiroshima, Japan, 2007.11.11 - 15
- [108] DNA electrophoresis under gradient magnetic fields
Kohei Yoshida, Masahiro Ikeda, Isao Yamamoto, Tadashi Takamasu
International Conference on Magneto-Science(ICMS 2007), Hiroshima, Japan, 2007.11.11 - 15
- [109] Control of ordering of gel using sample rotation method
Kyohei Ogawa, Mamoru Odagiri, Isao Yamamoto
International Conference on Magneto-Science(ICMS 2007), Hiroshima, Japan, 2007.11.11 - 15
- [110] Mechanical property of magnetic ordered gel
Shun Ozawa, Yuko Hori, Isao Yamamoto, Tadashi Takamasu
International Conference on Magneto-Science(ICMS 2007), Hiroshima, Japan, 2007.11.11 - 15
- [111] Magnetomigration of Single Ion in Aqueous Solution
Isao Yamamoto, Keisuke Takata, Kyohei Ogawa, Masuhiro Yamaguchi
International Conference on Magneto-Science(ICMS 2007), Hiroshima, Japan, 2007.11.11 - 15
- [112] A novel approach to Nb₃Al superconducting magnet fabrication
T. Ando, K. Tatamidani, A. Miyazoe, N. Hirota, H. Wada, S. Tsukamoto, O. Ozaki
International Conference on Magneto-Science(ICMS 2007), Hiroshima, Japan, 2007.11.11 - 15
- [113] Control of the lattice spacing in the triangle lattice of feeble magnetic materials formed by interactions among the induced magnetic dipoles
R. Tanaka, N. Hirota, T. Ando, H. Wada
International Conference on Magneto-Science(ICMS 2007), Hiroshima, Japan, 2007.11.11 - 15
- [114] In situ observation of the magnetic orientation process of feeble magnetic materials under high magnetic fields
N. Hirota, T. Shimada, T. Ando, H. Wada, Y. Sakka
International Conference on Magneto-Science(ICMS 2007), Hiroshima, Japan, 2007.11.11 - 15
- [115] Magnetic orientation cylindrical microdomains in a thin film of SEBS block copolymer
S. Sakurai, A. Yasui, Y. Jeong, H. Masunaga, S. Sasaki, H. Okuda, M. Yamato, F. Kimura, T. Kimura
International Conference on Magneto-Science(ICMS 2007), Hiroshima, Japan, 2007.11.11 - 15
- [116] Magnetic Orientation of Lamellar Microdomains in which Iron-Chelate Compound was Selectively Doped
A. Yasui, Y. Jeong, F. Kimura, T. Kimura, S. Sakurai
International Conference on Magneto-Science(ICMS 2007), Hiroshima, Japan, 2007.11.11 – 15

- [117] Effects of a high magnetic field on grain growth, recrystallization and diffusional transformations in Fe-based alloys
H.Ohtsuka
International Conference on Magneto-Science(ICMS 2007), Hiroshima, Japan, 2007.11.11 – 15
- [118] Magnetic Alignment of Liquid Crystalline Diblock Copolymer
Masafumi Yamato, Tomomichi Ito, Tsunehisa Kimura
International Conference on Magneto-Science(ICMS 2007), Hiroshima, Japan, 2007.11.11 - 15
- [119] Structural Control of Film and Helices of Mesoporous Silica by Magnetic Fields
Yasuyuki Yamane, Kana Kubota, Haruo Abe, Sumio Ozeki
International Conference on Magneto-Science(ICMS 2007), Hiroshima, Japan, 2007.11.11 - 15
- [120] カーボンナノチューブの分散と応用事例
津田薫
日本化学会コロイドおよび界面化学部会, 2007/11/15, 化学会館
- [121] 高 Sn 濃度ブロンズ法 Nb₃Sn 線材の微視的組織と Jc 特性
田川浩平, 稲葉彰司, 宮下克己, 谷口博康, 朝永満男
第 77 回 2007 年度秋季低温工学・超電導学会, 2007.11.20-22, 宮城県民会館
- [122] 急熱急冷条件を変化させた RHQT 法 Nb₃Al 超伝導線材
飯嶋安男, 菊池章弘, 伴野信哉, 竹内孝夫
第 77 回 2007 年度秋季低温工学・超電導学会, 2007.11.20-22, 宮城県民会館
- [123] RHQT 法 Nb₃Al 超伝導線の冷凍機冷却下における常電導遷移特性
下山雅弘, 村瀬 暁, 金 錫範, 七戸 希, 西島 元, 渡辺和雄, 菊池章弘, 伴野信哉, 竹内孝夫
第 77 回 2007 年秋季低温工学・超電導学会, 2007.11/20-22, 宮城県民会館
- [124] 押し出しを利用した Cu 安定化 V-Ti 合金線材の試作
中川正規, 竹内孝夫, 瀧川博幸, 吉田勇二, 井上廉, 伴野信哉, 田川浩平
第 77 回 2007 年度秋季低温工学・超電導学会, 2007.11.20-22, 宮城県民会館
- [125] 核融合炉用超伝導マグネット開発のための大型超伝導導体開発戦略
西村 新, 西嶋 茂宏, 竹内孝夫
第 77 回 2007 年度秋季低温工学・超電導学会, 2007.11.20-22, 宮城県民会館
- [126] 低温拡散により作製した MgB₂ 超伝導線材の高温における超伝導特性
菱沼良光
第 77 回 2007 年度秋季低温工学・超電導学会, 2007.11.20-22, 宮城県民会館
- [127] クラッド圧延材を用いた新しい合金超伝導線材作製プロセス
斎藤 栄, 山崎貴雄, 竹内孝夫, 伴野信哉
第 77 回 2007 年度秋季低温工学・超電導学会, 2007.11.20-22, 宮城県民会館
- [128] Nb₃Al 超伝導線材における SC/常伝導マトリクス体積比の改善について
伴野信哉, 竹内孝夫, 北口仁, 飯嶋安男, 菊池章弘, 田川浩平
第 77 回 2007 年度秋季低温工学・超電導学会, 2007.11.20-22, 宮城県民会館
- [129] 液体ヘリウム中でフープストレスを加えたステンレス鋼補強 Bi2223 超伝導線 DI-BSCCO Type HT の挙動
綾井直樹, 高畦秀雄, 高山弘光 (住友電工); 松本真治, 木吉司 (NIMS); 長村光造 (応用科学研)
第 77 回 2007 年度秋季低温工学・超電導学会, 2007.11.20-22, 宮城県民会館
- [130] 新しい超伝導マグネット作製技術の開発 –Nb₃Al への適用–
安藤努, 豊谷和晃, 宮副照久, 廣田憲之, 和田仁, 塚本進, 尾崎修, 木吉司
第 77 回 2007 年度秋季低温工学・超電導学会, 2007.11.20-22, 宮城県民会館
- [131] 新しい超伝導マグネット作製技術の開発 –MgB₂ への適用–
宮副照久, 安藤 努, 和田 仁, 阿部英樹, 廣田憲之, 木吉 司
第 77 回 2007 年度秋季低温工学・超電導学会, 2007.11.20-22, 宮城県民会館
- [132] 線材および薄膜の臨界電流密度特性
松本明善
低温工学協会, 2007
- [133] プリカーサー・アニール法によって作製した MgB₂ 薄膜の超伝導特性
松本明善, 小林裕希, 高橋健一郎, 北口仁, 熊倉浩明
低温工学協会, 2007

- [134] CeRhSi₃ の圧力下のフェルミ面,
寺嶋太一, 山口尚秀, 松本武彦, 宇治進也, N.Kimura, H.Aoki, H.Harima
物性研究所短期研究会
- [135] High Field Transport Properties of a Yb-doped Two-Dimensional Electron System
T.Takamasu
4th International Symposium on High Magnetic Field Spin Science in 100T, Sendai, Japan, 2007.11.26 - 11.28
- [136] Faraday Rotation Spectroscopy in Semiconductors
Y.Imanaka, T.Takamasu
4th International Symposium on High Magnetic Field Spin Science in 100T. Sendai, Japan, 2007.11.26 - 11.28
- [137] THz and GHz Spectroscopy at High Steady Magnetic Fields in NIMS
Y.Imanaka, K.Takehana, H.Shinagawa, G.Kido, T.Takamasu
4th International Symposium on High Magnetic Field Spin Science in 100T, Sendai, Japan, 2007.11.26 - 11.28
- [138] High magnetic field effects on photo chemical reaction as studied by a laser flash photolysis technique
A.Hamasaki, M.Tanaka, T.Yago, M.Wakasa, T.Takamasu, G.Kido
4th International Symposium on High Magnetic Field Spin Science in 100T, Sendai, Japan, 2007.11.26 - 11.28
- [139] Vortex-antivortex phase and dynamics in a 2D magnetic organic superconductor
S.Uji
4th International Symposium on High Magnetic Field Spin Science in 100T, Sendai, Japan, 2007.11.26 - 11.28
- [140] Spin-Related Conduction in Organic Conductors Studied by Electrically-detected Electron Spin Resonance ,
M.Kimata, T.Yamaguchi, K.Hazama, T.Terashima, S.Uji, Y.Imanaka, T.Takamasu, H.Yamamoto, R.Kato
4th International Symposium on High Magnetic Field Spin Science in 100T, Sendai, Japan, 2007.11.26 - 11.28
- [141] Electronic state of novel magnetic organic conductor Me-3,5-DIP[Ni(dmit)₂]₂
K.Hazama, T.Yamaguchi, K.Noda, M.Kimata, T.Terashima, S.Uji, Y.Kosaka, H.Yamamoto, R.Kato
4th International Symposium on High Magnetic Field Spin Science in 100T, Sendai, Japan, 2007.11.26 - 11.28
- [142] Development of High-Resolution Solid-State NMR with a Hybrid Magnet
Kenjiro Hashi, Tadashi Shimizu, Teruaki Fujito, Atsushi Goto and Shinobu Ohki
4th International Symposium on High Magnetic Field Spin Science in 100T, Sendai, Japan, 2007.11.26 - 11.28
- [143] Magnetic pyrolytic carbon prepared under high magnetic field,
K. Kamishima, D. Miyata, Y. Sato, K. Kakizaki, N. Hiratsuka, Y. Imanaka, T. Takamasu,
4th International Symposium on High Magnetic Field Spin Science in 100T, Sendai, Japan, 2007.11.26 - 11.28
- [144] Novel superconducting state in 2D magnetic layered organic conductor,
S.Uji
Science of molecular assembly and biomolecular systems, 2007/11/30-12/1, Nahoya Univ.
- [145] 分子性導体における p - d 相互作用がもたらす新物性
宇治進也
特定領域合同研究会, 2007/12/7-9, 首都大東京
- [146] 新規磁性有機導体 Me-3,5-DIP[Ni(dmit)₂]₂ の電子状態
裕香織, 山口尚秀, 野田耕平, 木俣基, 寺嶋太一, 宇治進也, 高坂洋介, 山本浩史, 加藤礼三
特定領域合同研究会, 2007/12/7-9, 首都大東京
- [147] Control of Microdomain Orientations in Block Copolymers
S. Sakurai, A. Yasui, Y. Jeong, F. Kimura, T. Kimura
JSPS Asia and Africa Science Platform Program: Establishment of Collaboration Research for ‘Neo-Fiber Technology’ in Asia and Africa, Seminar Series 2, 24th, January, 2008
- [148] Magnetic Orientation Microdomains in which Iron-Chelate Compound was Selectively Doped
A. Yasui, Y. Jeong, F. Kimura, T. Kimura, S. Sakurai
The 3rd International Workshop for Far East Asian Young Rheologists, Shanghai Jiao Tong University, January 25-27, 2008
- [149] 高分子の熔融結晶化と磁場配向
山登正文
鉄鋼協会 凝固・組織形成フォーラム 特別講演会「雪・氷, 高分子の凝固・結晶成長」, 2008/1/29, 北大

- [150] ミクロ相分離構造のモルホロジ-転移と配向制御
櫻井伸一
(社) 高分子学会 高分子基礎物性・高分子計算機科学合同研究会 (平成 20 年 3 月 10 日)
- [151] ブロック共重合体の外場による構造制御
櫻井伸一
第 63 回高分子材料セミナー (第 146 回高分子材料部門委員会(公開)) 平成 20 年 3 月 14 日
- [152] A New Approach for Nano-Device Applications - More is Different in Metallofullerenes
T. Akasaka
International Symposium on Photofunctional Devices (JST 第 1 回光機能デバイス国際シンポジウム)
March 14-15, 2008, Osaka, Japan.
- [153] ブロック共重合体のミクロ相分離構造の外場による配向制御
櫻井伸一
平成 19 年度 FAMCO 研究報告会 平成 20 年 3 月 19 日
- [154] 光化学反応の磁場効果測定を用いたイオン液体構造の検討 II
浜崎亜富, 矢後友暁, 高増正, 若狭雅信
第 55 回応用物理学関係連合講演会, 日本大学理工学部, 船橋市, 2008.03.22 - 03.26
- [155] 磁場配向ゲルの力学特性 V
小澤瞬, 堀由布子, 山本勲
第 55 回応用物理学関係連合講演会, 29p-Y-2, 予稿集 1, p. 484, 29th March (2008) 日大理工船橋
- [156] DNA の磁場中電気泳動
山本勲, 吉田孝平, 池田真大, 小澤瞬
第 55 回応用物理学関係連合講演会, 29p-Y-3, 予稿集 1, p. 485, 29th March (2008) 日大理工船橋
- [157] 単一イオンに対する磁気ミグレーション
山本勲, 高田恵介, 小澤瞬, 山口益弘
第 55 回応用物理学関係連合講演会, 29p-Y-4, 予稿集 1, p. 485, 29th March (2008) 日大理工船橋
- [158] 新しい超伝導マグネット作製技術の開発 -Nb₃Al への適用-
安藤 努, 豊谷和晃, 宮副照久, 廣田憲之, 和田 仁, 塚本 進, 尾崎 修, 木吉 司
第 55 回応用物理学関係連合講演会, 日本大学理工学部 船橋キャンパス, 2008 年 3 月 27 日-30 日
- [159] 融点直上における高分子融液の磁場配向
山登正文, 木村恒久
第 55 回応用物理学関係連合講演会, 日本大学理工学部 船橋キャンパス, 2008 年 3 月 27 日-30 日
- [160] 低次元磁性体 Cu₃Mo₂O₉ の低温磁性
浜崎智彰, 黒江晴彦, 関根智幸, 長谷正司, 塚田一郎, 榊原俊郎
日本物理学会 第 63 回年次大会 (2008.3.22-26, 近畿大学)
- [161] 低次元磁性体 Cu₃Mo₂O₉ の高磁場・高圧下の磁性
黒江晴彦, 浜崎智彰, 関根智幸, 長谷正司, 塚田一郎
日本物理学会第 63 回年次大会, 近畿大学, 東大阪市, 2008.03.22 - 68
- [162] ガーネット系磁性体 AgCa₂M₂V₃O₁₂ (M = Co, Ni) の反強磁性秩序
寺田典樹, 鈴木博之, 辻井直人, 北澤英明, 金子耕士, 目時直人, 阿波加淳司, 永田正一, 伊藤昌和
日本物理学会第 63 回年次大会, 近畿大学, 東大阪市, 2008.03.22 - 68
- [163] black SmS における強磁場中電気抵抗測定
井村敬一郎, 松林和幸, 鈴木博之, 高増正, 今中康貴, 竹端寛治, 徳永将史, 出口和彦, 佐藤憲昭
日本物理学会第 63 回年次大会, 近畿大学, 東大阪市, 2008.03.22 - 68
- [164] 層状マンガ氧化物単結晶のステップ転移の電流値依存性
松川 倫明, 熊谷 拓人, 大和 義昭, 二森 茂樹, 小林 典男, 小山 佳一, R. Suryanarayanan
日本物理学会第 63 回年次大会, 近畿大学, 東大阪市, 2008.03.22 - 68
- [165] 層状マンガ氧化物の磁歪ステップ現象の圧力効果
大和 義昭, 熊谷 拓人, 松川 倫明, 小山 佳一, 小林 典男, 二森 茂樹, R. Suryanarayanan
日本物理学会第 63 回年次大会, 近畿大学, 東大阪市, 2008.03.22 - 68
- [166] Yb ドープ 2 次元電子系の強磁場電気伝導特性
高増正, 海津利行, 今中康貴, 竹端寛治
日本物理学会第 63 回年次大会, 近畿大学, 東大阪市, 2008.03.22 - 68

- [167] II-VI 族半導体 2 次元電子系におけるミリ波サイクロトロン共鳴と量子振動観測
今中康貴, 竹端寛治, 高増正, 木戸義勇, G.Karczewski, T.Wojtowicz, J.Kossut
日本物理学会第 63 回年次大会, 近畿大学, 東大阪市, 2008.03.22 - 68
- [168] (TMTSF) $2\text{C}1\text{O}4$ の強磁場 SDW 状態での熱測定
宇治進也, 木俣基, 森山悟士, 山田順一, D.Graf, J.S.Brooks
日本物理学会第 63 回年次大会, 近畿大学, 東大阪市, 2008.03.22 - 68
- [169] 導電性鉄フタロシアニン塩の低温磁性抵抗と強磁場
木俣基, 山口尚秀, 碓香織, 寺嶋太一, 宇治進也, 今中康貴, 高増正, 内藤敏雄, 稲辺保
日本物理学会第 63 回年次大会, 近畿大学, 東大阪市, 2008.03.22 - 68
- [170] 磁性誘導体 (Me-3,5-DIP) $[\text{Ni}(\text{dmt})_2]_2$ の磁性と伝導
碓香織, 山口尚秀, 木俣基, 野田耕平, 寺嶋太一, 宇治進也, 高坂洋介, 山本浩史, 加藤礼三
日本物理学会第 63 回年次大会, 近畿大学, 東大阪市, 2008.03.22 - 68
- [171] 強磁場 NMR のためのハイブリッド磁石の安定化
端健二郎, 藤戸輝昭, 清水禎, 後藤敦, 大木忍
日本物理学会第 63 回年次大会, 近畿大学, 東大阪市, 2008.03.22 - 68
- [172] InP における核スピン偏極の転写ダイナミクス III
後藤敦, 端健二郎, 清水禎, 大木忍, 瀧澤智恵子
日本物理学会第 63 回年次大会, 近畿大学, 東大阪市, 2008.03.22 - 68
- [173] Fe-Co 析出粒子の外部磁場による形状変化
菅野 千晴, 大塚 秀幸, 尾中 晋, 加藤 雅治, 藤居 俊之
日本鉄鋼協会 2008 年第 155 回春季講演大会 武蔵工業大学, 2008/3/26~3/28
- [174] 高磁場固体 NMR 法によるガラスの配位構造解析
関 庚薫 (旭硝子㈱ 中央研究所)
第 43/8 回固体 NMR 材料フォーラム, 2008.5.12, 東京大学山上会館
- [175] Sn-Ti-Cu/Nb ジェリーロール法 Nb_3Sn 線材の開発
大圃一実, 木村守男, 清藤雅宏, 中川和彦, 田中和英 (日立電線); 和田山芳英, 鈴木隆之, 高橋雅也
(日立); 太刀川恭治 (東海大); 竹内孝夫 (NIMS)
第 78 回 2008 年度春季低温工学・超電導学会, 2008.5.26-28, 明星大学
- [176] Nb と Ag-Sn 合金の拡散により生成した Nb_3Sn 線材への Mg 添加効果
岩谷 雅義, 井上 廉, 竹内 孝夫, 木吉 司
第 78 回 2008 年度春季低温工学・超電導学会, 2008.5.26-28, 明星大学
- [177] 補強した Bi-2223 テープ導体の高磁場中の臨界電流
長谷 隆司, 財津 享司, 濱田 衛, 崔 世鎔, 木吉 司
第 78 回 2008 年度春季低温工学・超電導学会, 2008.5.26-28, 明星大学
- [178] Syntheses and Properties of Poly(*meta*-phenylene) Derivatives with Chiral Liquid Crystalline Groups in Side Chains
吉田 淳, 須田清, 赤木和夫: 京大院工, 二森茂樹: 物質・材料研究機構
International Liquid Crystal Conference 2008 (ILCC 2008), 6/29-7/4, 2008, Korea