バルク超電導体を用いた高分解能 NMR・MRI 用磁石の開発

仲村 髙志

２０１５年　１０月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

バルク超電導体を用いた高分解能 NMR・MRI 用磁石の開発

仲村　髙志

電子・物理工学専攻

目次

第一章　序論
1.1　研究の背景 1
1.2　超電導について 2
1.3　超電導物質の発見の歴史 4
1.3.1 超電導を示す物質 4
1.3.2 超電導物質の臨界温度の更新 5
1.4　NMR 用磁石開拓史 7
1.4.1 超電導磁石の出現前 7
1.4.2 超電導磁石の出現 7
1.4.3 高磁場化を目指した開発 7
1.4.4 高温超電導線材による NMR 用超電導磁石の開発 7
1.5　NMR・MRI 用磁石 9
1.5.1 NMR 超電導磁石の構造 9
1.5.2 現在の NMR・MRI 磁石 10
1.6　第 2 種超電導体とピン止め効果 11
1.7　臨界状態モデルと不可逆現象 13
1.7.1 臨界状態モデル 13
1.7.2 不均質第二種超電導体の磁化過程 18
1.8　Y-Ba-Cu-O 系超電導体と作製方法 22
1.8.1 Y-Ba-Cu-O 系超電導体の高電流密度化 22
1.8.2 Y-Ba-Cu-O 系超電導体の状態図 22
1.5.3 Y-Ba-Cu-O 系超電導体の溶融法 22
1.9　バルク超電導体 25
1.9.1 高温超電導体の登場とバルク超電導体の実用化 25
1.9.2 冷凍機冷却による超電導の実現 27
1.9.3 バルク超電導体の着磁方法 30
1.9.4 パルス着磁法 30
1.9.5 静磁場着磁法を用いたバルク超電導体の均一磁場発生 36
1.10　バルク超電導磁石の大型化 38
1.10.1 世界初の NMR 信号観測を行った超電導バルク磁石実験 38
1.10.2 バルクの大型化 39
1.10.3 軸方向に長い単一バルクの開発 41
1.10.4 Eu-Ba-Cu-O バルク磁石の作製 42
1.11　研究の目的 43
1.12　論文の構成 43

第二章　実験装置 44
2.1　バルク超電導磁石 44
2.2　クライオスタット 45
2.3　室温シムコイルと勾配磁場コイル 50
2.4　NMR 計測システム 51
2.5　MRI 計測システム 52

第三章　実験方法 53
3.1　静磁場着磁法 53
3.2　静磁場分布計測 54
3.3　静磁場安定性評価 54
3.4　室温シムによる均一性評価 54

第四章　実験結果 55
4.1　着磁過程における静磁場分布変化 55
4.2　静磁場安定性評価 61
4.3　室温シムによる均一性評価 62

第五章　考察 63
5.1　着磁過程 63
5.2　静磁場安定性 63
5.3　静磁場均一性 63

第六章　結語 64

補遺　高分解能 NMR のための開発 66
A.1　試料回転 66
A.2　磁場ロック 68

謝辞 69
参考文献 70

第一章　序論

1.1 研究の背景

現在、分析機器として必須のものとなった核磁気共鳴（Nuclear Magnetic Resonance : NMR）装置や、診断装置として広く普及した磁気共鳴イメージング（Magnetic Resonance Imaging : MRI）装置の高磁場磁石（概ね 1.5T 以上）は、冷媒（液体窒素、液体ヘリウム）で金属系超電導線材(NbTi、Nb_3Sn)を超電導転移温度(Critical Temperature : T_c)以下に保つ、冷却構造が必須である。

このため、冷媒補給といった日常のメンテナンスの欠かせない磁石となるが、それでも超電導磁石を使用する意味は、NMR や MRI の測定には時間変動のない磁場安定性、試料空間の磁場均一性、そして強磁場という 3 つの条件を満たすことが、永久磁石や常伝導磁石では困難なためである。特に磁場安定性に関しては、他の磁石で超電導磁石と同等の安定性を保つことが難しい。

また、近年顕在化してきたヘリウムの需要増大（半導体生産の増加や MRI の世界的な普及等）と供給施設の老朽化（2011 年にエクソンと米国内務省土地管理局(The Bureau of Land Management : BLM)にてヘリウム精製施設に故障が発生）や 2013 年に米国で成立した「ヘリウム管理法」により、生産量低下が予測された。このため、米国は冷戦時以降に行ってきたヘリウム貯蔵を中止し、売却で施設の減価償却をしているが、2013 年 10 月に売却益の国庫への返済終了によりヘリウム基金が廃止となり、施設が停止する予定であった。後に、2013 年 10 月に成立したヘリウム管理法で、返済終了後の残量も 30 億立方フィートまで商業的に売却できることになり、BLM から現在も供給が続いている。しかし、その残量も 2017-2020 年の間には枯渇すると予想されており、深刻な供給不足を発生させ、その後の価格高騰につながっている。このように、今後、ヘリウム供給体制が著しく改善される見込みは薄いため、冷媒の消費量が少ない、もしくは必要としない超電導磁石が期待されている。

さて、1986年にチューリッヒのIBM研究所でBednorzとMüllerによって発見された超電導物質La-Ba-Cu-O[1]は、長年10数KであったT_cを更新した。翌年には、ヒューストン大学のWu等がランタン(La)をイットリウム(Y)に置換した超電導材料Y-Ba-Cu-Oは、T_c = 93 Kという液体窒素温度77 Kを上回る臨界温度を報告した[2]。この報告により、超電導の臨界温度が飛躍的に上昇することを期待した多くの研究者たちが、より高い臨界温度を持つ物質の探索に取り組み、1980年代後半からの超電導フィーバーを引き起こした。

このなかで、新日鐵の森田等はRE-Ba-Cu-O(RE : Rare Earth)の超電導を示す123相が溶融中に晶出する211相を均一に分散しながら溶融成長するQMG法[3]を完成させ、バルク形状でも磁場を捕捉、保持できることを示した。

従来の金属超電導体は、バルク形状では比熱が小さすぎるために捕捉したピンが簡単に外れ、この時に発生する誘導熱によって近傍のピンが外れるということが次々に発生し、最終的には系全体の超電導状態が崩壊（Field Avalanche）してしまうため、超電導状態を維持することができない。一方、高温超電導体では比熱の大きな温度域（30K～50K）でもT_c以下になるためバルク形状のまま超電導状態を維持できる。したがって、バルク磁石は従来の永久磁石をより強力なものに代替する有力な候補となった。そして、バルク体に保持できる磁場は鉄道総研の富田等により、直径26.5 mmのY-Ba-Cu-Oバ

ルクを18 Tの超電導磁石を用いた静磁場着磁で永久磁石の磁場を大きく上回る17.24 Tの捕捉磁場を記録[4]した。バルク磁石の捕捉磁場強度はバルクの直径と臨界電流密度の積で決定され、富田の共同研究者である村上は直径26.5 mmの29 Kでの着磁の最大値はバルク体の機械強度が保持できれば30 T以上が可能であると示唆している[5]。永久磁石を強力に代替する応用が提案されたことで、バルクを磁極として用いた回転機[6]として風力発電や自動車、船舶用モータ等[7]の小型軽量化・高効率化を実現する応用となり、小さな磁石で強力な磁場が発生できる応用としては磁気分離[8]が、日立製作所は手にひらに乗る3 Tが発生できるパームトップ磁石[9]や、医療用小型バルク磁石[10]を開発しており、広島大学と共同で関節軟骨再生医療[11]を目指した試験を実施している。また、昨今の自然エネルギー発電の電力安定化のための超電導フライホール蓄電装置として、軸受部分にφ140 mm級超大型バルクを用いる開発が進んでいる[12]。

このバルク磁石をNMRやMRI用に実現することは、比較的早くから可能性が指摘[13]されていたが、他の応用と異なり試料空間に均一磁場(～ppb)を必要としていることもあり、これまで本格的な開発はなかった。バルク超電導体が形成する磁場分布を、ppbレベルの均一度とする磁石として開発し、NMRやMRI用途に適した高磁場磁石とするのは、実現不可能であるように考えられたからである。

1.2 超電導について

超電導は、広く知られている物理現象である。しかし、その歴史はそれほど古くはない。気体が圧縮によって液化できることが見出されて以降、“すべての気体は冷却すれば液化できるのか”という課題に取り組み、最後に残された気体であるヘリウムの液化が、1908 年に Onnes により達成された[14]。続いて Onnes は、その温度を利用した極低温での様々な金属の抵抗値の温度依存性について研究した。これも、“金属の抵抗値は温度を下げてゆくとどうなるのか”という当時の物理学者の立てた仮説を検証するためである。そして、Onnes は不純物の影響を考慮して純度の高い金属の抵抗値を測定するために、当時蒸留で高純度にできる水銀を選択した。その水銀の極低温での抵抗値を観測してゆくと 4 K付近で急激に抵抗値がゼロ(0)に近づく現象を 1911 年に見出した。Onnes はこの現象の再現性を確認し、超電導[15]と名付けた。さらに、Onnes は他の金属でも同様の現象が起こることを 1912 年にスズと鉛で確認した。また、鉛の細線では 8A 以上の電流で抵抗が生じることを確認し、超電導状態で流せる電流の上限（臨界電流）があることも発見した。1913 年に Onnes はこの鉛を使って超電導コイルを作製し、強力な磁場の発生を試みた[16]。しかし、鉛コイルの電流値を上げてゆくと、0.8A 以上の電流を流すことは出来なかった。これは、Onnes 自身の見出した臨界電流値を大きく下回っており、その原因は、コイルで生じる磁場によって超電導状態が壊れるのだと結論した。こうして Onnes は臨界磁場の存在も発見した。

Onnes は超電導の基本的な性質を次々と発見した。しかし、当時発見された物質では臨界磁場による制限で、強力な磁場を発生させることは叶わず Onnes が夢見た強力な超電導磁石の完成はなかった。

次の超電導技術の大きな発見は 1933 年に Meisnner と Ocsenfeld によって報告される[17]、マイスナー効果としてよく知られている Meisnner-Ocsenfeld Effect である。磁場中で超電導体を冷却し、常伝導から超電導に転移させると、物質の移動が付随しないにもかかわらず超電導体から磁束が排出されることが発見されたのである（図 1.1 参照）。これは、電磁誘導では説明ができず、新たに見つかった超

電導特有の現象である。そして、この現象は 1935 年に London 等によって理論的な説明がなされた[18]。その後は超電導の発現機構を説明する理論の確立に時間がかかったが、1957 年に Bardeen, Cooper, Schrieffer 等が BCS 理論[19]を提唱し、超電導のメカニズムが確立した。

一方、超電導による強力な磁場発生技術として Onnes が夢みた技術は 1950 年代に実現されてゆく。Meisnner は Nb や NbC 等の Onnes が見つけた物質より高い臨界温度の物質を見つける。さらに、Hardy と Hulm が 1953 年に発見[20]した V_3Si が 16.7 K でそれまでの臨界温度を更新し、Nb 系合金である Nb-Zr、Nb-Ti 等や Nb_3Sn 等の金属間化合物による超電導が発見され、これらの物質が臨界磁場強度、臨界電流密度がともに高いことが見出された。この高臨界磁場、高臨界電流密度の原因は、従来にない超電導体内部に磁束を貫通することのできる混合状態を有することであると確認され、Abrikosov により第 2 種超電導と名付けられた[21]。そしてこの第 2 種超電導体によって、混合状態、臨界状態モデル、磁束ピンニング等のあらたな超電導による性質が導入され、初めて工学的に有用となった。

そして、前節にも示したように Bednorz と Müller によって発見された高温超電導体は、液体窒素温度でも超電導となるため実用化が注目され、その後も新しい超電導物資が発見されている。

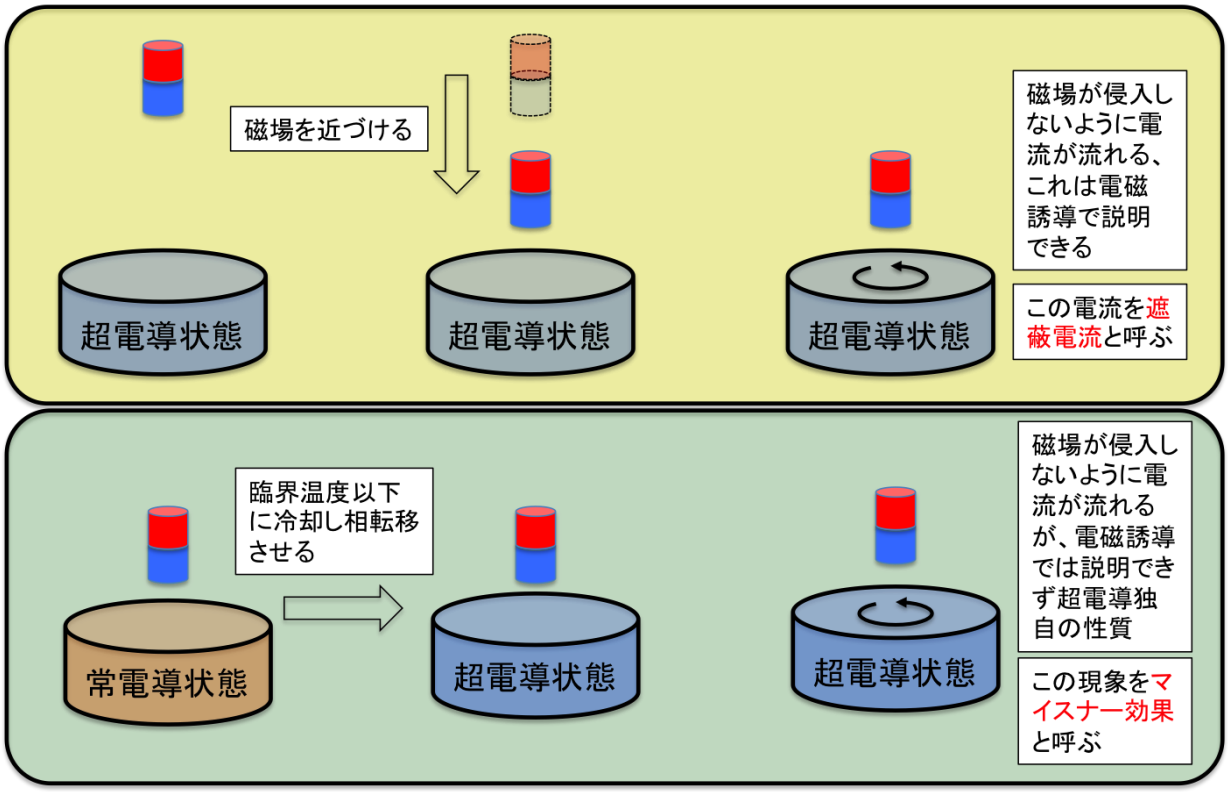


図 1.1　マイスナー効果の特徴

1.3 超電導物質の発見の歴史

1.3.1 超電導を示す物質

Onnes によって発見された超電導は、今日では様々な物質で起こることが発見されており、多岐にわたる分野で探索が進められており、日々その内容は更新されている。以下に主だったものを分類し、列挙する。

1) 元素

最近の結果では薄膜や高圧をかけることで超電導を示す元素は約 50 種類認められている。このうち常圧で液体ヘリウムの沸点（4.2 K）以上の転移温度を持つ物質は 5 種類(Hg, Pb, Ta, Nb, V)である。Ca のような元素でも高圧(216 GPa)をかけることで金属転移し、29K で超電導を示す[22]ことが Sakata 等によって報告されている。

2) 合金

超電導を示す材料として最も多くの種類が報告されているのは、複数の金属元素あるいは金属元素と非金属元素から成る金属様の合金で、1000 種類を越える物質が報告されている。このなかで Nb-Ti が超電導線材として実用化されている。

3) 金属間化合物

① A15 化合物

Hardy と Hulm が 1953 年に発見[20]した V_3Si から始まる A15 型構造を持つ化合物。A_3B という化学式で表される。Nb_3Sn が超電導線材として実用化され、Nb_3Al 等の線材化の研究が進展している。

② B1 化合物

Aschemann 等が 1941 年に発見[23]した NbN から始まる B1(NaCl)結晶構造を持つ化合物。

③ 二ホウ化マグネシウム

Nagamatsu 等が 2001 年に発見[24]した物質で、もともとは BCS 理論で予測されていた最高の臨界温度(39 K)を持つ化合物。次にあげる銅酸化物のような弱結合のない物質なので、従来の金属超電導材と同じような方法で実用化の研究が進んでいる。

4) 銅酸化物

高温超電導体として知られており、”BCS の壁”を超えた最初の物質。したがって、従来の BCS 理論では説明できない機構で超電導現象を発現している。主に下記の 2 種類の材料で実用化の研究が進んでいる。

① イットリウム系

Bednorz と Müller によって発見された La-Ba-Cu-O から、翌年、ヒューストン大学の Wu 等が報告した Y-Ba-Cu-O を含む RE-Ba-Cu-O(RE : 希土類元素)で $REBa_2Cu_3O_y$ のペロブスカイト構造の層状の結晶構造をもち、層状の構造のうち Cu2O 面が超電導の発現の源とされる。希土類は La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Ln が同様の結晶構造を持ち、超電導体となるが例外として Ce と Tb は結晶構造を作らず超電導体とならない。

② Bi 系

Maeda 等によって発見[25]された $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$(Bi2212), $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$(Bi2223)をもとに

発展した $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n+\delta}$ という化学式で表される超電導体。バルク体としての研究はされていないが、線材としての実用化が進んでいる。

5) 鉄ニクタイド系

強磁性体である鉄を含んだ系は超電導は発現しないと考えられてきたが、2008年にKamihara等が報告した臨界温度26Kの新しい高温超伝導体[26] 。発見したのは$La(O_{1-x}F_x)FeAs$ という物質である。この物質の母物質LaOFeAsは、FeAs層をLaO層が挟む構造をしており、超電導は示さない。しかし、Oの位置にFをドープすることで超電導が生じることがわかっている。組成の組み合わせが豊富なため、新規物質の探索が精力的に進められている。

6) その他

① 有機物

② フラーレン

このように現在でも新しい超電導体が次々と報告され、昨年は驚くほどの高圧(155GPa)を必要とするものの臨界温度を更新(203K)する物質 H_3S が報告[27]されている。

1.3.2 超電導物質の臨界温度の更新

Onnes の超電導の発見から様々な物質の重要な物性の一つとして、現在も基礎科学、応用科学ともに精力的な研究開発が続いている(図 1.2参照)。特に、Bednorz と Müller によって発見された超電導物質 La-Ba-Cu-O[1]の追試で、東大の Tanaka, Kitazawa 等の果たした重要な仕事[28]に始まり、Bi223を発見した物質・材料研究機構の Maeda[25]ら、MgB2 という金属系の超電導体で臨界温度の 39 K と大きく更新した青山大の Akimitsu[24]ら、透明な電導体の研究から鉄を含んだ鉄ニクタイドでの超電導の確認をした東工大の Hosono[26]らなど、ここ最近の新しい超電導体の報告は日本主導で進んでいる。また、有機物やフラーレンでも超電導が発現することが見出されており、これからも室温超電導へ向けた探索が続いていくだろう。

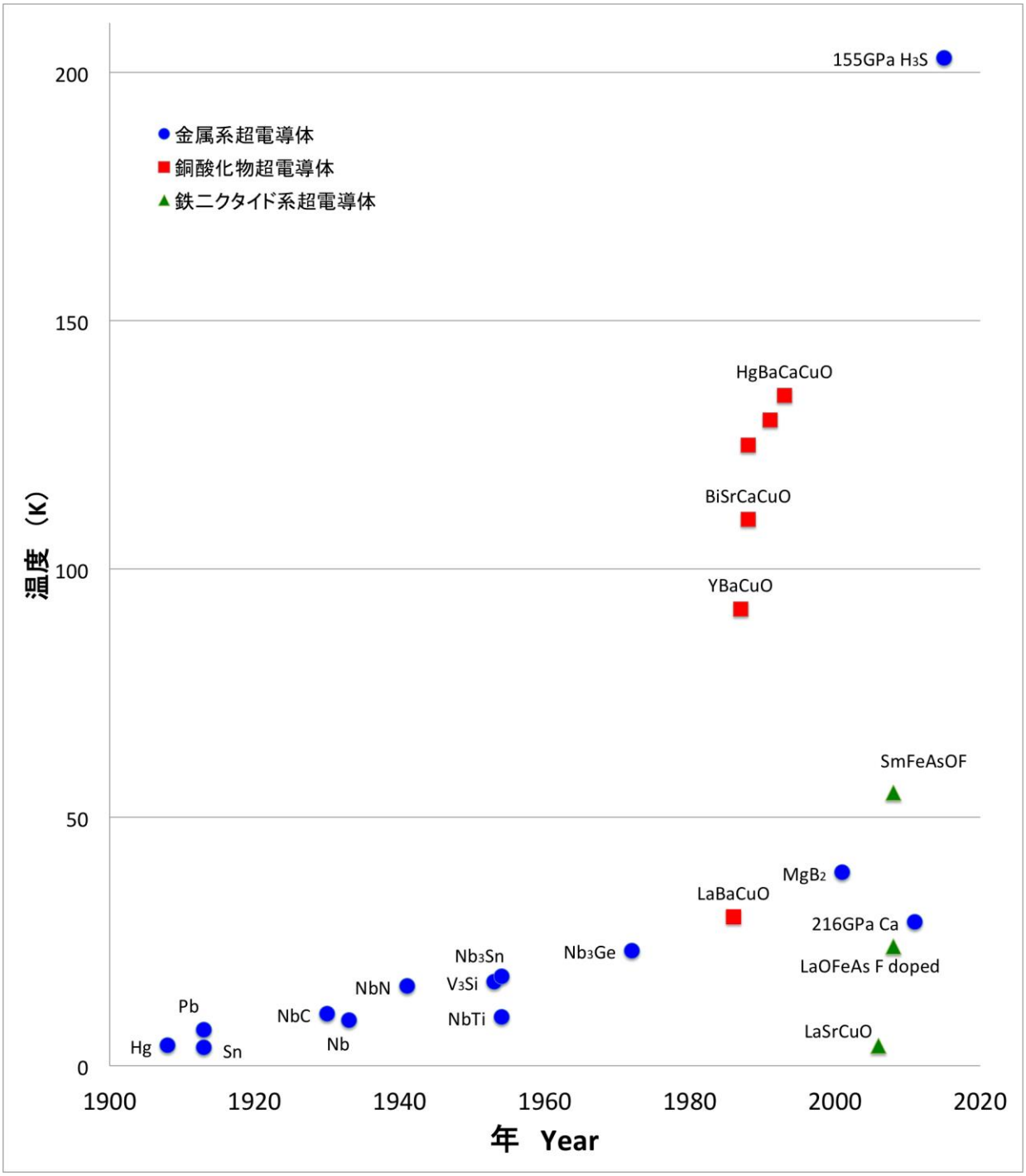


図 1.2 超電導物質の臨界温度の変遷

1.4 NMR用磁石開発史

1.4.1 超電導磁石の出現前

1945年にNMRがBloch[29],Purcell[30]によって独立に発見され、物理分野で活用されてきたが1950年代に水素の原子核での化学シフト[31]やスピン結合[32]が発見されるに到り、分子構造の解析に有用であることが発見された。これ以後、化学者が分子構造を解析する必須のツールとしてNMR装置を利用することになる。その有用性は非常に大きく、1952年にはバリアン社から最初の高分解NMR装置が発売されている[33](図1.3参照)。この当時には超電導磁石は実用化されていなかったので、常電導磁石によって装置は動作していた。しかし、NMRの検出法もCW法という磁場を掃引する方法を用いて信号を検出していたため、この方が都合も良かった。50年代半ばにフーリエ変換NMR[34]が提唱され、60年代から始まるコンピュータが装置に使われるようになり、状況が一変する。現在主に使われているパルス・フーリエ変換NMR(FT-NMR)の誕生[35]である。この技術の導入で、NMRの感度は飛躍的に増大（測定時間の短縮と信号の積算が可能になったことが理由）した。この業績によりRichard Ernstは、1991年にノーベル化学賞を受賞している。本研究で用いている測定手法もFT-NMR法で得られたものである。

1.4.2 超電導磁石の出現

1964年にバリアンからHR-220という超電導磁石が最初に登場した(図1.3参照)。最初はNbTiの単芯線材を用いた磁石であった。その後、遮蔽電流の問題などを解消するために多芯線材が開発される。この多芯線材をつかって磁場強度は9.4 T(400 MHz)まで上昇した、NbTiの臨界磁場強度は11 Tなので、多芯NbTi線材で実現できる磁石は9.4 T(400 MHz)が限界である。それより大きい磁場の実現には、より臨界磁場の高いNb_3Snを使用する必要があったが、線材の作成法が難しく、実用に時間を要した。また、近年になるまで技術改良され、最終的に23.3 T(1000 MHz)まで磁場強度を高くできた。

1.4.3 高磁場化を目指した開発

図 1.3 に今まで NMR メーカが開発してきた装置の高磁場化の変遷を示す。超電導磁石の登場により急激に磁場強度が進展してきていることがわかる。これは NMR が原理的に非常に感度の低い分析手法であり、高感度化が装置開発者によって一番重要な課題であるからである。残念ながらこれらの磁石の開発は、ほとんどがメーカの開発によるもので最近の 920 MHz[36], 930 MHz[37]や高温超電導線材と組み合わせた次世代型の 1020 MHz[38]について以外の学術的な資料は乏しい。この理由は磁石の評価が NMR 計測と密接に関わっており、NMR 計測に必要な磁場の安定性、試料空間の磁場の均一性等の要素を満足した性能を出すためのノウハウが NMR メーカに集約されてしまうためと考えられる。これらの要素以外についても、例えば、設置のための漏洩磁場やクエンチ対策など、磁石を分光装置の一部として安全に機能させるための技術が、実用化のためには重要となる。

1.4.4 高温超電導線材による NMR 用超電導磁石の開発

高温超電導が発見されて以降、その応用として、材料の線材化とコイル化の技術は、超電導磁石の作製を目指して精力的に進められ、従来の NMR および MRI における磁場の限界 23.5T を超える

素材として早くから注目され、今までの技術的な蓄積の上に開発が進んでおり、最近になってハイブリットにより、金属系超電導体では超電導遷移磁場(Critical Field : H_c)の制限により、達成困難とされている 24T を越える磁場強度が報告された[38]。

高温超電導体を線材にする際、現時点では Y 系でも Bi 系でもテープ状に作製されるため、遮蔽電流を防ぐための線材の細線化が困難で、まだ有効な解決策を見いだせていない。また、線材を超電導接続する技術と永久電流駆動を可能とする要素技術が必要とされている。

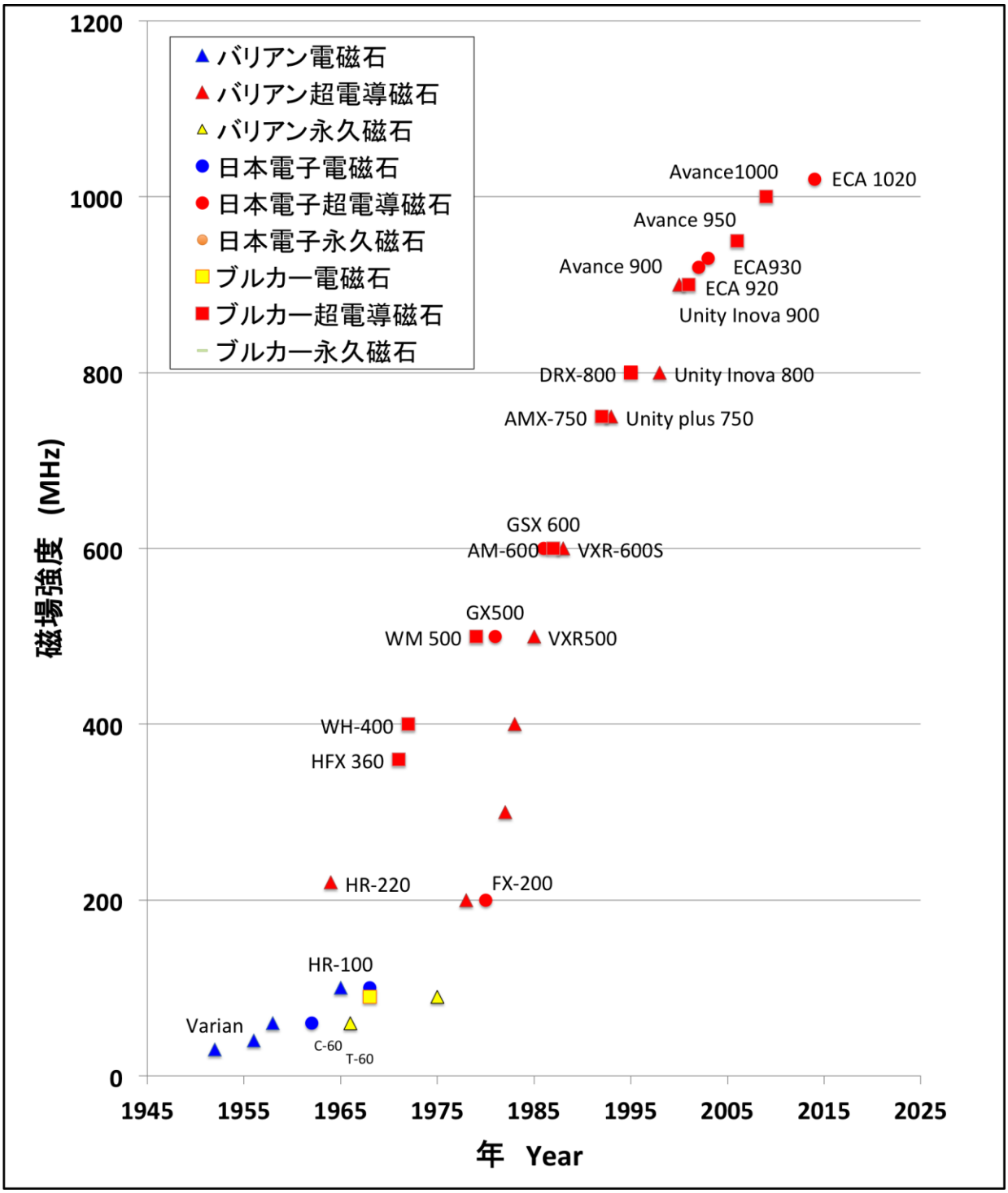


図 1.3 NMR 用超電導磁石の高磁場化の歴史

1.5 NMR・MRI用磁石

1.5.1 NMR 超電導磁石の構造

前節で解説したように、NbTiやNb_3Snを用いた金属超電導線材を利用した超電導磁石は、NMRやMRI用磁石として、すでに市場が確立している。

これは研究の背景で概説した超電導磁石が磁場の安定性に優れた特性を持っているからである。

磁石は NbTi や Nb_3Sn の金属超電導線材を巻いたコイルを液体ヘリウムに浸潤させることによって超電導状態を保持している（図 1.4 参照）。このため超電導の維持には冷媒が不可欠となる。液体ヘリウムは比熱容量が大きいため、その蒸発量を抑えるため断熱真空槽の内部に熱シールドのための液体窒素槽がヘリウム槽を囲む形で配置される複雑な構造をしている。このため、装置の大型化が避けられない。また、設置にあたっては、冷媒の補給経路を確保し、補給のためのサイフォンの長さまで考慮した天井高が必要で、他の機器に対する漏洩磁場対策、そして床荷重等クリアすべき多くの項目がある。また、非常に重要な開発項目として、液体ヘリウムが急激に噴出した際（クエンチ）の安全対策なども必須となる。このため、磁石を設置するための特別な測定室が必要となる。また、2011 年に顕在化したヘリウム資源の枯渇に関する問題もあり、今後の NMR および MRI の発展には、ヘリウム資源を出来る限り消費しない方法が求められている。

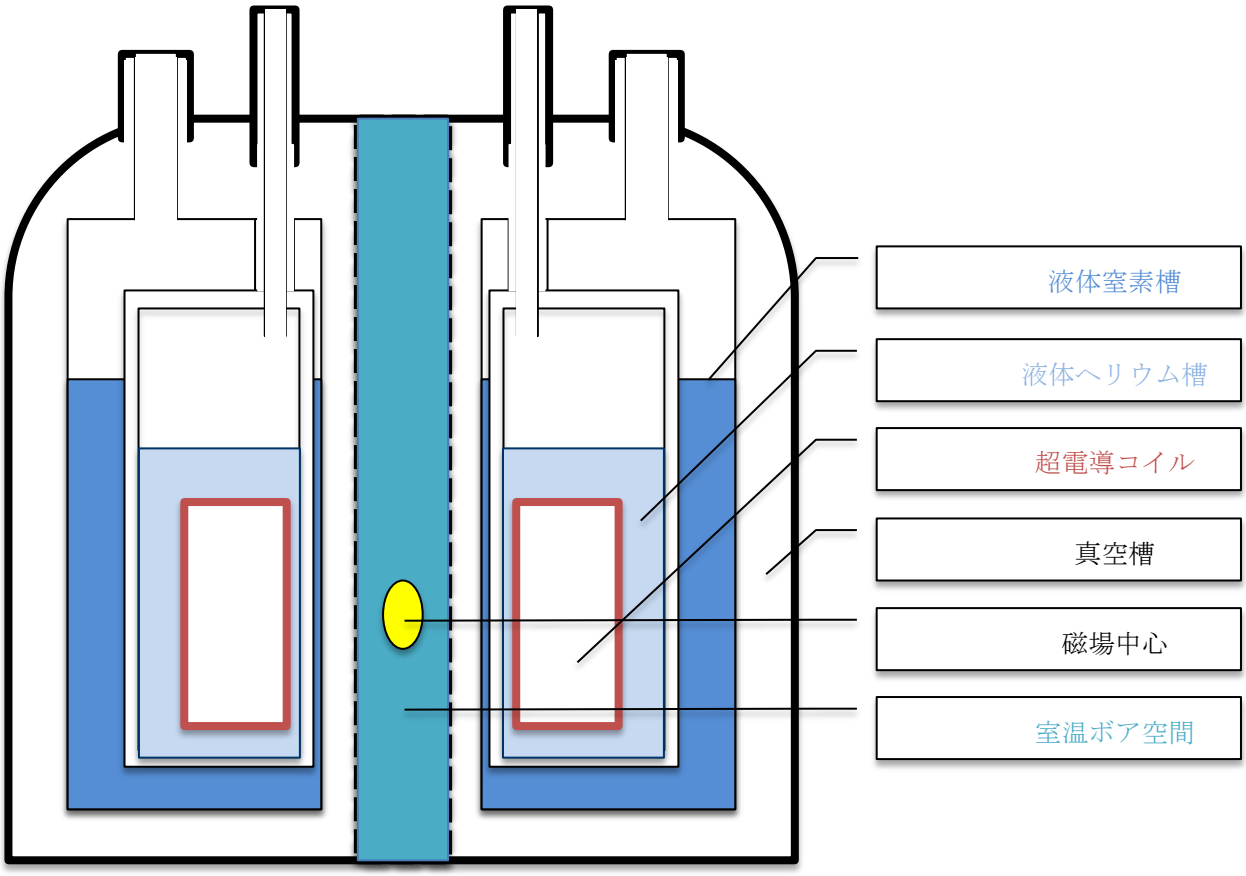


図 1.4 超電導磁石の内部構造

1.5.2 現在の NMR・MRI 磁石

現在使われている NMR・MRI 磁石は、超電導磁石だけでなく永久磁石も使われている。これは、前節にある超電導磁石では、対応できない状況における場合で NMR や MRI が必要な場合である。それは、冷媒を使いたくないとか、モバイル性をつかったアウトドアでの利用である[39-43]。ただし、永久磁石の場合には磁場強度の制限(上限が約 2T[43])が生じる。

近年では、ヘリウムの高コスト化を見込んだ無冷媒磁石の開発がいくつか提案されている[44-49]。その中には高温超電導体の線材を用いた超電導磁石も含まれていて、Y-Ba-Cu-O 線材[44,45]、Bi-Sr-Ca-Cu-O 線材[46,47]、そして MgB_2 線材[48]等がある。これらの磁石[44-49]はいずれも先に論じてきた NbTi や Nb_3Sn の線材部分を高温超電導の線材に変更したものである。しかし、前節でも触れたように、従来の線材では確立している永久電流スイッチ（Persistent Current Switch : PCS）や超電導接合がという永久電流モードで駆動する技術が確立していないため、高安定化電源を用いた電流駆動によって磁石を実現している。

一方、本研究で用いているバルク超電導体で作製する磁石は、線材と違って接合部分を持たない。したがって、高温超電導磁石で最初に永久電流駆動で磁場安定性と実現した磁石といえる[50]。

1.6 第 2 種超電導体とピン止め効果

次に、我々が磁石として開発しているバルクに焦点を移す。物理の基本に戻ると超電導体は、磁場に対する振る舞いで第1種と第2種に分類される。第1種超電導体では、外部磁場H_eが臨界磁場H_cに達するまでは完全反磁性(B=0)を示すMeissner状態を維持し、$H_e = H_c$で不連続に磁化$M = 0$の常伝導状態に転移する（図1.5（a1））。一方、第2種超電導体では、下部臨界磁場H_{c1}まではMeissner状態を維持するが、それ以上の磁場では外部磁場が超電導体内部に侵入し始め、磁化は連続的に変化し上部臨界磁場H_{c2}で常伝導状態となる（図1.5 （b1），(c1)）。前述のように金属元素は超電導となるが、その多くは第1種超電導体である。NbやVの一部の金属やNi-Ti等の合金、Nb_3Sn等の金属化合物、有機化合物、無機化合物は第2種超電導体であり、高温超電導体もこれに属する。

GinzburgとLandauの理論(G-L理論)では、超電導体に特有な二つ長さλ(磁場侵入長)とξ(コヒーレンス長)の比

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \tag{1.1}$$

をG-Lパラメータと呼び、このパラメータの値により超電導体の種類が決定される。κ <1/√2のとき第1種、κ >1/√2のとき第2種となる。

第2種超電導体中では磁束は磁束量子$\varphi_0 = h_P / 2e = 2.0678 \times 10^{-15}$ Wb の単位で量子化され、量子化磁束、または磁束線と呼ばれる。図1.6に示すように、量子化磁束の中心部(核と呼ぶ)は常伝導になっており、周囲に向かつてコヒーレンス長ξ程度の距離で常伝導から超電導に変化し、磁場は磁場侵入長λ程度で超電導相に侵入している。

この常伝導の核を有する量子化磁束と超電導相が共存している状態($H_{c1}<H_e<H_{c2}$)を混合状態という。

混合状態にある第2種超電導体に外部から電流(電流密度$\boldsymbol{J}$) を流すと、磁束線は電流密度$\boldsymbol{J}$と磁束密度B に垂直な方向にLorentz力

$$\boldsymbol{F_L} = J \times B \tag{1.2}$$

を受けて動きだす(図 1.7)。この時、磁束線の速度をvとすると、電流の方向に電圧(電場$\boldsymbol{E}$)

$$E = B \times v \tag{1.3}$$

が発生する。これは、超電導体が

$$\rho_{\mathrm{r}} = \frac{E}{J} = \frac{Bv}{J} \tag{1.4}$$

の比抵抗をもつことと等価であり、外部電流に対して完全導電性($\boldsymbol{R}$=0)が失われ損失が生じることを意味する。第2種超電導体の混合状態において、磁束線の定常的な運動を磁束フローと呼び、

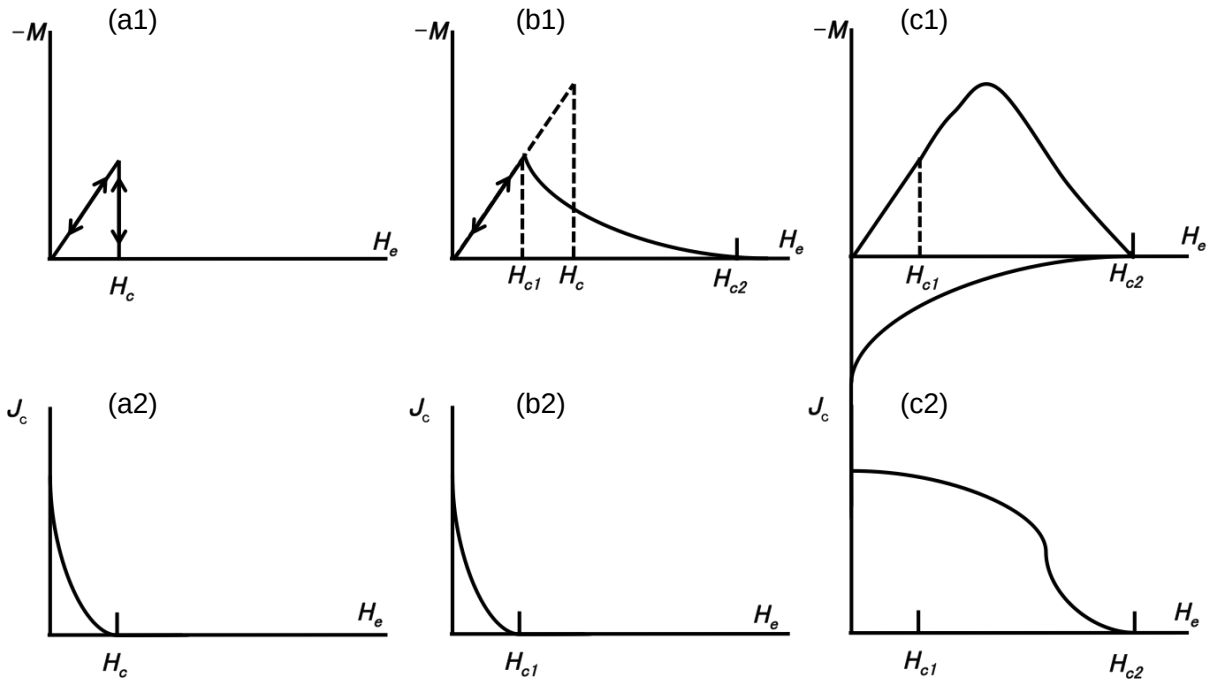


図1.5　超電導体の種類と各超電導体における磁化M、臨界電流密度J_cの外部磁場H_0に対する変化
a)第1種超電導体　b)理想的第2種超電導体　c)不均一第2種超電導体
理想的第2種超電導体では磁化は可逆であり、J_cはH_{C1}以上でゼロとなる。これに対し不均一第2種超電導体では、ピン止め点の存在により磁化曲線はヒステリシスを描き、J_cはH_{C2}まで有限の値をとる。

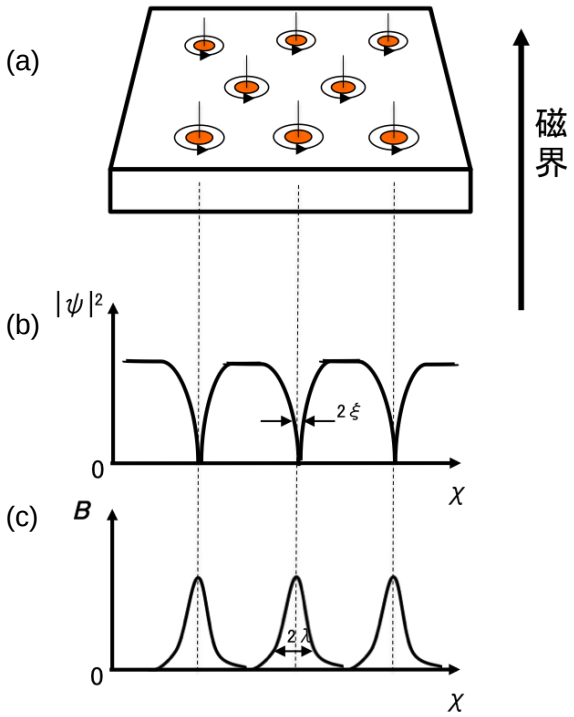


図1.6　第2種超電導体の混合状態におけるa)磁束線格子の模式図、b)超電導電子密度$|\psi|^2$、 c)磁束密度$\boldsymbol{B}$　量子化磁束の核は中心から周囲に向かってコヒーレンス長ξ程度で常伝導から超電導に空間的に変化し、磁場は侵入長λ程度で周囲の超電導相に侵入している。

ρ_rをフロー比抵抗という。磁束フローが起こっている状態では臨界磁束密度J_cはゼロとなる。

しかし、超電導体中に常電導の析出物や空孔等があると、磁束線は超電導部分にいるよりも常伝導部分にいる方が凝集エネルギー(凝集エネルギー密度$(1/2)\mu_0 H_c^2$、H_c: 熱力学的臨界磁場)分だけエネルギー的に得をすることになり、磁束線を常伝導相部分から超電導相部分に移動させるためには余分なエネルギーが必要となる(図1.8[51])。その結果、磁束線は常電導部分に捕捉され、磁束線の運動が止められる。この作用をピン止めといい、常電導析出物、空孔、結晶粒界、転移等のピン止めの作用をする欠陥や不均一部分をピン止め点、ピン止め点が磁束線を捕捉する力をピン止め力という。超電導体中にピン止め点が存在することにより、混合状態において初めて電気抵抗ゼロで電流を流すことが可能となる。

ピン止め力は摩擦力に似た振る舞いをし、Lorentz力がある臨界値を越えるまでは磁束線を捕捉できるが、それを趣えると磁束線がピン止め点から外れて磁束フローが起こる。Lorentz力の臨界値を与える電流密度が混合状態における臨界電流密度J_cとなる。ピン止め点を含む第2種超電導体、または非理想的第2種超電導体といい、これに対し、ピン止め点を含まない純粋な第2種超電導体を理想的第2種超電導体という。これらの第2種超電導体の臨界電流密度J_cの外部磁場H_cに対する変化を、第1種超電導体それと共に、図1.5 (a2), (b2), (c2)にまとめて示す。また、後に述べるように、不均質第2種超電導体ではピン止め点の存在により磁化曲線が可逆ではなく、ヒステリシスを描く。理想的第2種超電導体との磁化曲線の違いを図1.5 (b1), (c1)に示す。

以上のことからわかるように、実用材として超電導体を得るためには超電導体内部にピン止め点を有することが不可欠であり、より高いJ_Cを得るために強力なピン止め点を導入する工夫が必要となる。

1.7 臨界状態モデルと不可逆現象

1.7.1 臨界状態モデル

理想的第2種超電導体と不均質第2種超電導体の混合状態における超電導体内部の磁場と電流の分布を図1.9 に示す。理想的第2種超電導体では、磁束線は磁気圧$B^2/(2\mu_0)$により互いに反発し、自由エネルギーが最小となるように第2種超電導体に三角格子を組んで均一に分布する(図1.6(a)、図1.9(a))。これに対し、不均質第2種超電導体では侵入してきた磁束線はピン止め点によってその移動が妨げられるため、超電導体の表面から内部に向かつて磁束密度$\boldsymbol{B}$が減少する分布となる(図1.9(b))。ここでは、不均質第2種超電導体の磁化過程を考察する上で基盤となる臨界状態モデルについて述べる。

不均質第2種超電導体の混合状態における磁束密度の空間分布は、外部磁場の変化が緩やかなときには、磁束線に働くLorenlz力F_L((1.2)式)とピン止め力F_Pの釣り合いで決まる。これを単位体積当たりについて書くと、

$$J \times B + F_P = 0 \tag{1.5}$$

となる。ピン止め力F_Pは、一般に磁束密度の大きさ$|\boldsymbol{B}|$と温度$\boldsymbol{T}$の関数であり、

$$F_P = -\delta F_P(|\boldsymbol{B}|, \boldsymbol{T}) \tag{1.6}$$

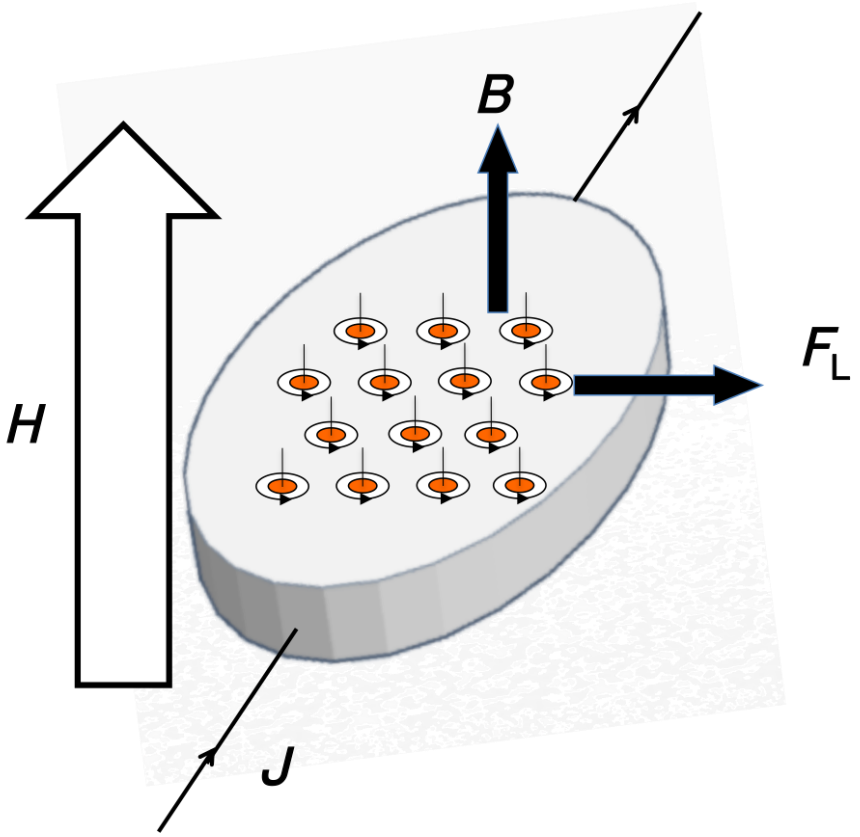


図1.7　磁場中にある第2種超電導体に電流を流した時に磁束線に働くローレンツ力F_L、磁束密度Bと電流密度Jの関係

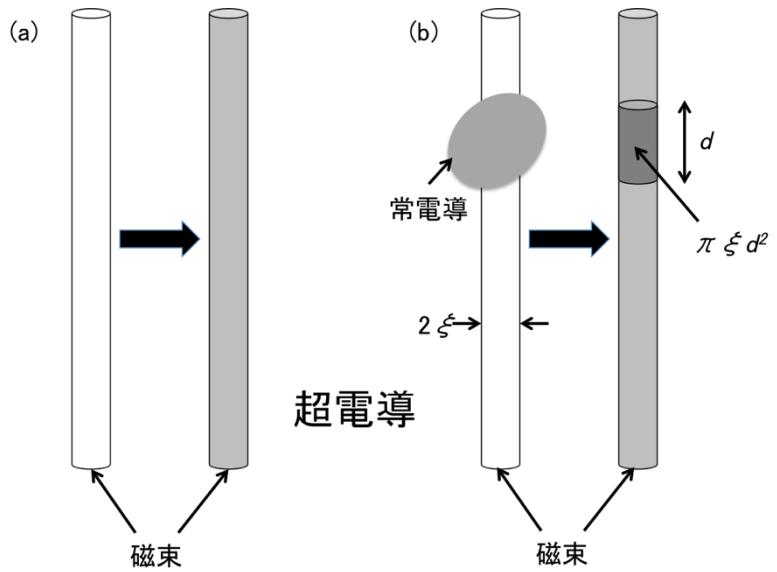


図1.8　常電導析出物による磁束のピン止め機構を表す模式図[51]　(a)純粋な超電導体では磁束がどの位置にいてもエネルギーの変化はないので、磁束は力を受けて自由に動く。 しかし、(b)超電導体の内部に常電導部分があると、磁束がそこに位置することにより常電導部分の体積に相当する$\pi\xi d^2$の凝集エネルギー分の超電導体の自由エネルギーが低くなる。その結果、その部分から動かそうとすると余分なエネルギーが必要となるため、磁束はその位置にピン止めされることになる。

と書ける。ここで、

$$\delta = \frac{v}{|v|} \tag{1.7}$$

は磁束線の運動方向(vは磁束線の速度)を表す符号因子ベクトルで、±1の大きさを取る。Maxwellの方程式

$$\mathrm{rot}\,\boldsymbol{H} = \boldsymbol{J} \tag{1.8}$$

と、超電導体中での物質方程式

$$\boldsymbol{B} = \mu_0\,\boldsymbol{H} \tag{1. 9}$$

を用いると、(1.5)式は、

$$\frac{1}{\mu_0}\mathrm{rot}\,\boldsymbol{B} \times \boldsymbol{B} = \delta F_P(|\boldsymbol{B}|, T) \tag{1.10}$$

となる， (1 10)式より、ピン止め力が存在する不均一第2種超電導体ではrot $\boldsymbol{B}$ はゼロでなく$\boldsymbol{B}$ は空間的に変化し、

$$\boldsymbol{J_c} \equiv \frac{1}{\mu_0}\mathrm{rot}\,\boldsymbol{B} \tag{1.11}$$

で表される輸送電流が流れる。このように、ピン止め力と釣り合う最大の電流密度（臨界電流密度）$\boldsymbol{J_c}$が流れている状態を、臨界状態にあるといいう。磁束線が侵入しているあらゆる領域で最大の電流密度$\boldsymbol{J_c}$が流れ、それより小さな電流密度を取らないという仮定で、超電導体内の磁束密度の変化を記述するモデルを臨界状態モデルという。

ここで、代表的な臨界状態モデルについて見てみよう。簡単のため、温度は一定で$\boldsymbol{B}$>0とし、ピン止め力をF_P（$\boldsymbol{B}$）と表すことにする。まず、「ピン止め点が点状でかつその密度が磁束線の数密度$\boldsymbol{B}/\emptyset_0$に比べて十分に大きい」場合には、侵入した磁束線は全てピン止めされるので、F_P（$\boldsymbol{B}$）は$\boldsymbol{B}$に比例する(図1 1.10(a))。このとき、臨界電流密度）$\boldsymbol{J_c}$は、(1. 5)式より

$$\boldsymbol{J_c} = \boldsymbol{C}\ (\mathrm{const}) \tag{1. 12}$$

となる。これは最も単純な臨界状態モデルで、Bean-Londonモデル[52][53]、または、単にBean モデルと呼ばれる。

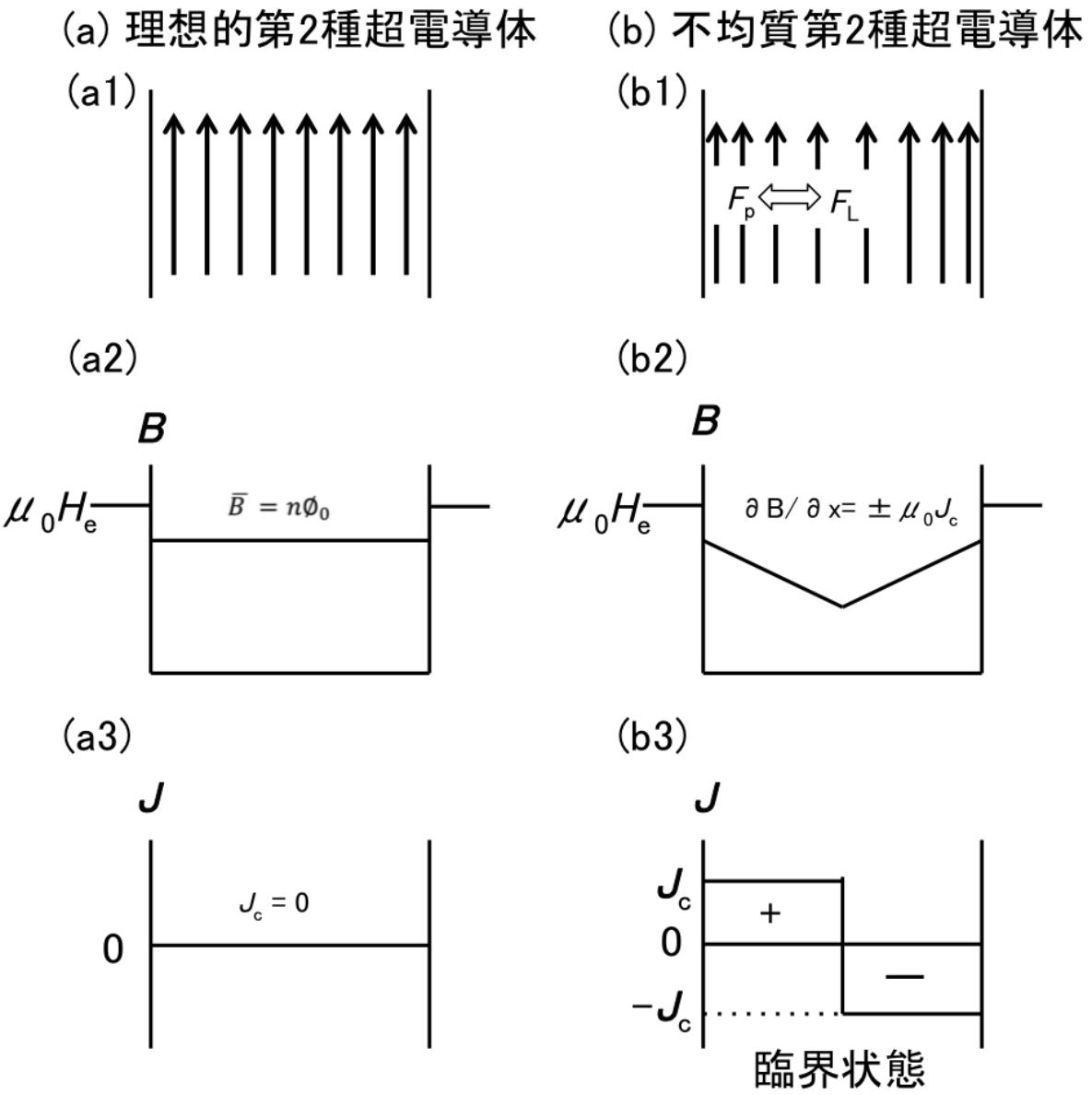


図1.9 (a) 理想的第2種超電導体の(a1)磁束の侵入を表す模式図 (a2)磁束密度分布 (a3)電流密度分布

(b) 不均質第2種超電導体の(b1)磁束の侵入を表す模式図 (b2)磁束密度分布 (b3)電流密度分布、 不均質第2種超電導体は外部磁場がゼロから$\mu_0 H_e$になってLorentz力F_Lとピン止め力F_Pが釣り合っている臨界状態を示した。このとき試料内の磁束密度Bは直線的に変化し、その勾配$\partial B/\partial x$は$\pm\mu_0 J_c$に等しい。

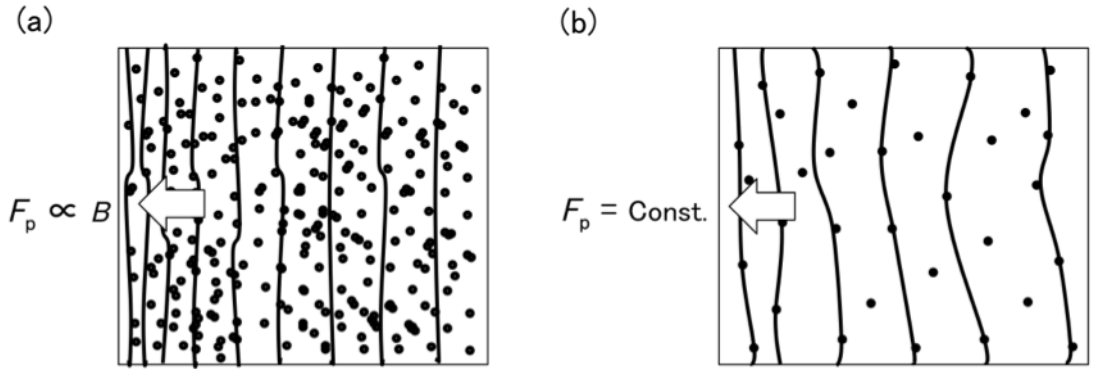


図1.10 代表的な臨界状態モデルにおけるピン止め点(・)磁束線(｜)との関係を表す模式図。
(a) Bean-Londonモデル ： ピン止め点が十分に多いときは、磁束線の和に比例したピン止めが働く。 (b)Silcox-Rollinsモデル ： ピン止め点が少ないときは、ピン止め力はピン止め点の数で決まり一定の値となる。

次に、「ピン止め点の密度が小さく、磁束格子が軟らかい」場合には、全てのピン止め点が有効に働くので$F_P(\boldsymbol{B})$= 一定となる(図 1.10(b))。(1. 5)式より

$$\boldsymbol{J_c} \cdot \boldsymbol{B} = \boldsymbol{C}\ (\mathrm{const}) \tag{1.13}$$

となり、Silcox-Rollins モデル[54]が得られる。

これら二つのモデルは、Irie-Yamafuji モデル[55]

$$\boldsymbol{J_c} \cdot \boldsymbol{B} = \boldsymbol{C}\ (\mathrm{const}),\ (\boldsymbol{0} \leq \boldsymbol{\gamma} \leq \boldsymbol{1}) \tag{1.14}$$

における両極端の場合($\gamma = 1$、0) の場合に相当する。結晶粒界面や大きな析出物がピン止め点として働く実用的な超電導材料では、$\gamma = 1/2$で与えられるYasukochiモデル[56]によく従うことが知られている[57]。

このように、ピン止め力$F_P(\boldsymbol{B})$の$\boldsymbol{B}$依存性がわかれば$F_P(\boldsymbol{B})$が決まり、(1. 10)式より超電導体内部の$\boldsymbol{B}$分布を求めることかできる。これまでに提案された種々の臨界状態モデルを表1.1にまとめて示す。

表1．1　種々の臨界状態モデル(C,C_1,C_2,C_3,γ,B_0は定数)

$J_c = C$	**Bean(1962)[52], London(1963)[53]**
$J_c\,(B + B_0) = C$	**Kim(1963)[58], Anderson(1962)[59]**
$J_c\,B = C$	**Silicox, Rollings(1963)[54]**
$J_c\,\sqrt{B} = C$	**Yasukouchi, Ogasawara(1966)[56]**
$J_c\,B^{1-\gamma} = C$	**Irie, Yamafuji(1967)[55]**
$J_c = C_1\exp(-B/C_2) + C_3$	**Fietz(1964)[60]**
$J_c\,[1 - (B/H_{c2})]^{-2} = C$	**Love(1970)[61]**

1.7.2 不均質第2種超電導体の磁化過程

Bean-Londonの臨界状態モデルを用いて、不均質第2種超電導体の磁化過程を考える。図1．11 のように、y-z平面に平行な幅2dの無限平板の超電導体に外部磁場H_eをz軸方向にかけたとする。y-z平面内では電磁量は全て一様で、x軸方向にだけ変化する。このとき、磁束線はx軸方向に動く。(1．11)式と(1.12)式より

$$\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial \boldsymbol{x}} = \pm\mu_0 J_c \tag{1.15}$$

となる。ここで、±の符号はJ_cを正の定数としたことによる。これより、趨電導体内部の磁束密度の勾配が臨界電流密度J_cに比例することがわかる。

G-Lパラメータκ の十分大きな超電導体では、反磁性表面電流による影響は無視できるので、表面(x = 土d)での境界条件は$\boldsymbol{B}$ (土d)= $\mu_0 H_e$とでき、初磁化過程における$\boldsymbol{B}$分布は

$$\left.\begin{aligned} B(x) &= \mu_0 H_e - \mu_0 J_c (x + d) && (-d \le x \le 0) \\ &= \mu_0 H_e - \mu_0 J_c (x - d) && (0 \le x \le d) \end{aligned}\right\} \tag{1.16}$$

となる(図1.12(a1))。

外部磁場をH_{M}まで増加させた後、減少させる場合には、磁束線は表面近傍にあるものから順に超電導体の外に出て、その変化が内部に伝わっていく。従って、$\boldsymbol{B}$分布は図1.12(b1)になる。図には、初磁化過程と減磁化過程での代表的な$\boldsymbol{B}$分布に対応する電流密度$\boldsymbol{J}$の分布も示した。

次に、図1.12の分布に基づいて超電導平板の磁化を求める。超電導の磁化は、外部磁場をH_eとして、次式で定義される。

$$M = \frac{1}{2d}\int_{-d}^{d}[B(x) - \mu_0 H_e]dx \tag{1.17}$$

初磁化過程において磁束が超電導平板の中心に達するときの外部磁場(中心到達磁場と呼ぶ)H_Pは

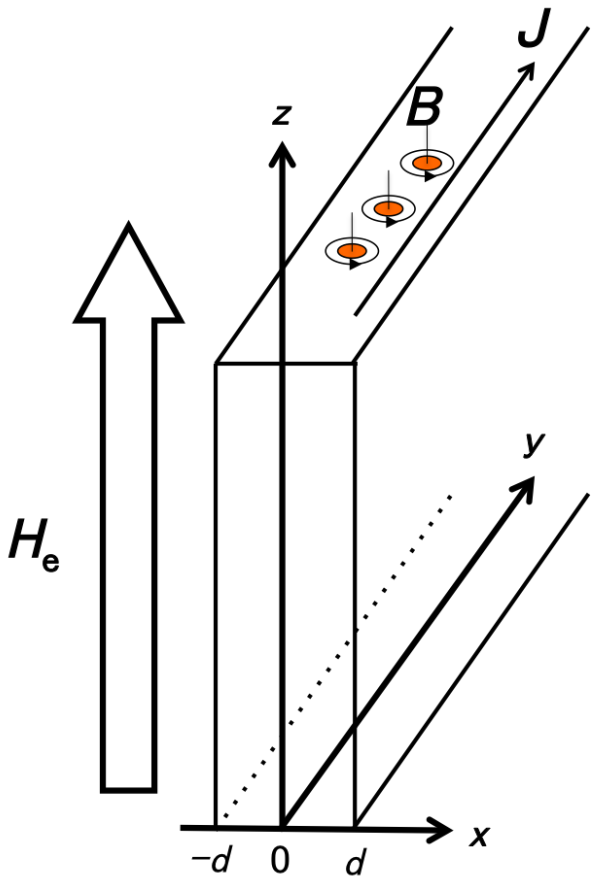


図1.11　幅2dの無限平板の不均質第2種超電導体にz軸方向に外部磁場H_eを印加したときの電磁量と座標との関係　電磁量はすべてxのみの関数となる　: B = (0,0,B(x)), J = (0, J(x),0)

$$H_P = J_c d \tag{1.18}$$

となる。(1.17)式の計算の結果、初磁化過程の磁化$M\uparrow$と減磁化過程の磁化$M\downarrow$は、中心到達時場H_Pと最大印加磁場H_Mを用いて次式で表される。

$$\left.\begin{aligned} M\uparrow &= \frac{\mu_0}{2H_P}(H_c - H_\mathrm{P})^2 - \frac{\mu_0}{2}H_\mathrm{P} && (0 \le H_c \le H_\mathrm{P}) \\ &= -\frac{\mu_0}{2}H_\mathrm{P} && (H_\mathrm{P} \le H_c) \end{aligned}\right\} \tag{1.19}$$

$$\left.\begin{aligned} M\downarrow &= -\frac{\mu_0}{4H_P}(H_c - H_\mathrm{M}+2H_\mathrm{P})^2 + \frac{\mu_0}{2}H_\mathrm{P} && (H_\mathrm{M}-2H_\mathrm{P} \le H_c \le H_\mathrm{M}) \\ &= -\frac{\mu_0}{2}H_P && (H_c \le H_\mathrm{M}-2H_\mathrm{P}) \end{aligned}\right\} \tag{1.20}$$

これを図示すると、図1.13となる。図中、超電導体内部の磁束密度(***B***)分布（図1.12）との対応を数字で示した。これより、不均質第二種超電導体の磁化曲線はヒステリシスを示す。また、外部磁場H_eをゼ

ロに戻したとき最大値$(1/2)\mu_0 H_\mathrm{P}$まで磁化（完全磁化）されているためには、$2H_P$以上の印加磁場$(H_\mathrm{M} \geq 2H_\mathrm{P})$が必要であることがわかる。

超電導体が無限遠中(直径$2a$)のときの磁化も同様にして求めることができる。この場合、中心磁場H_Pは

$$H_P = J_c a \tag{1.18}$$

と表され、磁化Mは

$$\left.\begin{aligned} M\uparrow &= \frac{\mu_0}{3{H_\mathrm{P}}^2}(H_c - H_\mathrm{P})^3 - \frac{\mu_0}{3}H_\mathrm{P} && (0 \leq H_c \leq H_\mathrm{P}) \\ &= -\frac{\mu_0}{3}H_\mathrm{P} && (H_\mathrm{P} \leq H_c) \end{aligned}\right\} \tag{1.22}$$

$$\left.\begin{aligned} M\downarrow &= -\frac{\mu_0}{12{H_\mathrm{P}}^2}(H_c - H_\mathrm{M}+2H_\mathrm{P})^3 + \frac{\mu_0}{3}H_\mathrm{P} && (H_\mathrm{M}-2H_\mathrm{P} \leq H_c \leq H_\mathrm{M}) \\ &= -\frac{\mu_0}{3}H_P && (H_c \leq H_\mathrm{M}-2H_\mathrm{P}) \end{aligned}\right\} \tag{1.23}$$

となる。これらの結果より、同じサイズの$(a = d)$ の無限平板の磁化曲線と比較すると、完全磁化された時の磁化の大きさ$(1/3)\mu_0 H_P$ は無限平板の$(1/2)\mu_0 H_P$の2/3倍になることがわかる。

最後に、磁化Mと臨界電流密度Jcとの関係を見てみる。図1.10に示した磁化曲線の磁化Mが磁場に依存しない領域 $(H_\mathrm{P} \leq H_c \leq H_\mathrm{M}-2H_\mathrm{P})$ において、ヒステリシスの幅$\Delta M = M\downarrow - M\uparrow$を求めると

$$\Delta M = \mu_0 H_\mathrm{P} = \mu_0 J_\mathrm{c} d \qquad \text{:無限平板} \tag{1.24}$$

$$\Delta M = \frac{2}{3}\mu_0 H_\mathrm{P} = \mu_0 J_\mathrm{c} a \qquad \text{:無限円柱} \tag{1.25}$$

となり、ΔMと試料のサイズ（幅$2d$または直径$2a$）から臨界電流密度J_cが求められる。これを実用的な単位を用いて表すと、次式になる。

$$J_c = 20\Delta M/(2d) \qquad \text{:無限平板} \tag{1.24}$$

$$J_c = 30\Delta M/(2a) \qquad \text{:無限円柱} \tag{1.25}$$

ここで、各物理量の単位は、J_c[A/cm^2]、ΔM[emu/cm3]、d[cm]、a[cm]である。

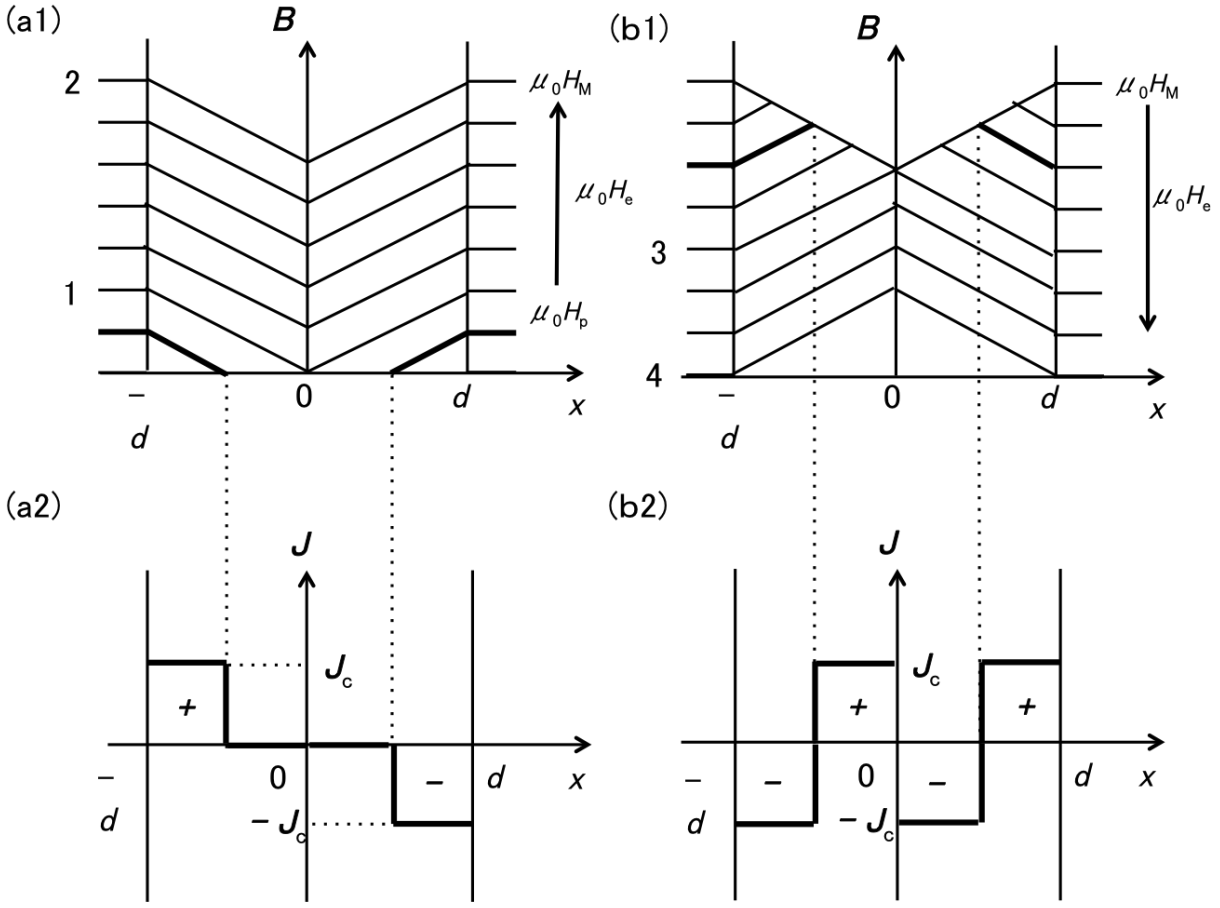


図1.12 図1.11の幅2*d*の無限平板試料に磁場を印加したときのBeanモデルに基づく(a1)試料内の増磁過程の磁束密度分布 (a2) (a1)の太線の磁束密度分布 (b1)試料内の減磁過程の磁束密度分布 (b2) (b1)の太線の磁束密度分布 $\mu_0 H_P$は中心到達磁場、$\mu_0 H_M$は外部磁場 $\mu_0 H_e$の捕捉最大磁場を表す

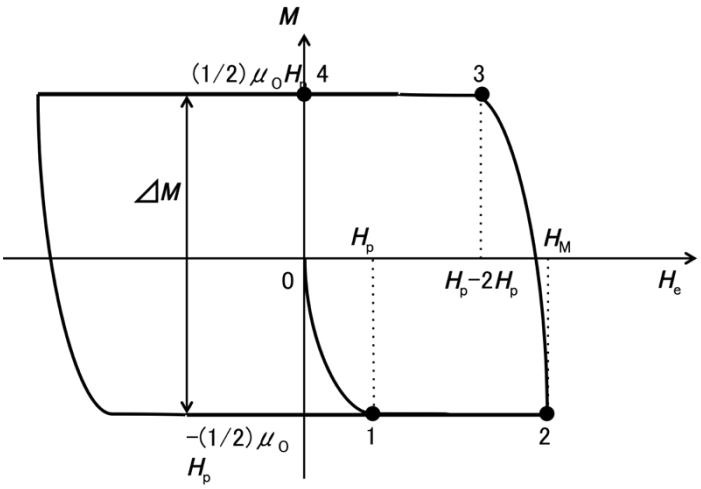


図1.13 図1.8の幅2*d*の無限平板試料におけるBeanモデルに基づく磁化曲線　ヒステリシスの幅 ΔMは臨界電流密度*Jc*と試料の幅2dに比例する　曲線上の番号は図1.12の磁束密度分布における外部磁場の番号に対応する

1.8 Y-Ba-Cu-O系超電導体の作製方法

1.8.1 Y-Ba-Cu-O系超電導体の高電流密度化

高温超電導体の発見当初は Y-Ba-Cu-O 系超電導体は焼結法で作製されていた。しかし、その作製方法では臨界電流密度は数百 A/cm^{2}と低い値で実用化の目安とされた 1T で 10^4A/cm^{2}以上という値には遠く及ばなかった。これは、前節までに議論してきたピン止め点の問題以前に作製された焼結体が多結晶であることが原因であった。CuO2 面が超電導を担う Y-Ba-Cu-O 系超電導体は結晶に異方性があり、焼結体のような多結晶構造では結晶粒界が弱結合となり、超電導性を妨げていたからである。

したがって、Y-Ba-Cu-O 系超電導体の高電流密度化のためには以下の項目を開発する必要があった。

① 充填率の向上による空孔の減少
② 異方性を向上させるため結晶粒の方位をそろえる
③ ピン止め点を導入する

Y-Ba-Cu-O 系超電導体の溶融法は、上記の条件を満たす方法として開発された。現在でも溶融法を基本としてバルク超電導体の高 *Jc* 化の研究が進んでいる。

1.8.2 Y-Ba-Cu-O系超電導体の状態図

溶融法で超電導を示す $YBa_2Cu_3O_y$(Y123)を作製する場合、化学量論比通りに混ぜて溶かし固めれば $YBa_2Cu_3O_y$(Y123)ができるというふうにならない。図 1.13 に Y-Ba-Cu-O 系の擬二次元状態図[62]を示すように 2 回の包晶反応を経由して 123 相が析出する。

$$Y_2O_3 + \text{Licuid (BaO + CuO)} \rightarrow Y_2BaCuO_5 \qquad (\sim 1200℃) \qquad (1.26)$$

$$Y_2BaCuO_5 + \text{Licuid (3BaCuO2 + 2CuO)} \rightarrow YBa_2Cu_3O_y \qquad (\sim 1000℃) \qquad (1.27)$$

１２３相を形成する途中に Y_2BaCuO_5(Y211)が晶出し、これは常伝導である。この溶融法で Y123 を作製する途中に形成される Y211 を、元々の化学量論比からずらして最終的に Y123 の超電導相中に Y２１１相を混在させることができ、それをピン止め点に活用できるのが溶融法のさらに有効な点である。

1.8.3 Y-Ba-Cu-O系超電導体の溶融法

溶融法は Jin らにより[63]、この系に導入された。この方法は MTG(Melt-Texture-Growth)と呼ばれ、先に課題としてあげた①,②に関して劇的に改善した。しかし、組織の観察の結果、Y２１１相が大きく成長しており、これが全体の中で有効なピン止め点として働いてないことが問題として残った。これを解消するために溶融状態から Y211 相が成長する前に融点直上まで急冷するプロセスを Salama らが提案[64]し、MMTG(Modified Melt-Texture-Growth)と名付けた。さらに、Y211 相を微細かつ均一に分散させるために Morita らが一度 1200℃以上にして溶かしたものを室温に急冷したものを MMTG する方

法を考案し、これを QMG(Quench and Melt Growth)法[65]とした。実際には急冷時に用いていた白金ルツボからの微細な白金の添加が Y211 相の微細化に寄与していることが後に発見され、現在では急冷のプロセスなしでも白金の添加により Y211 相を微細に分散できる[66]ことが分かっている。

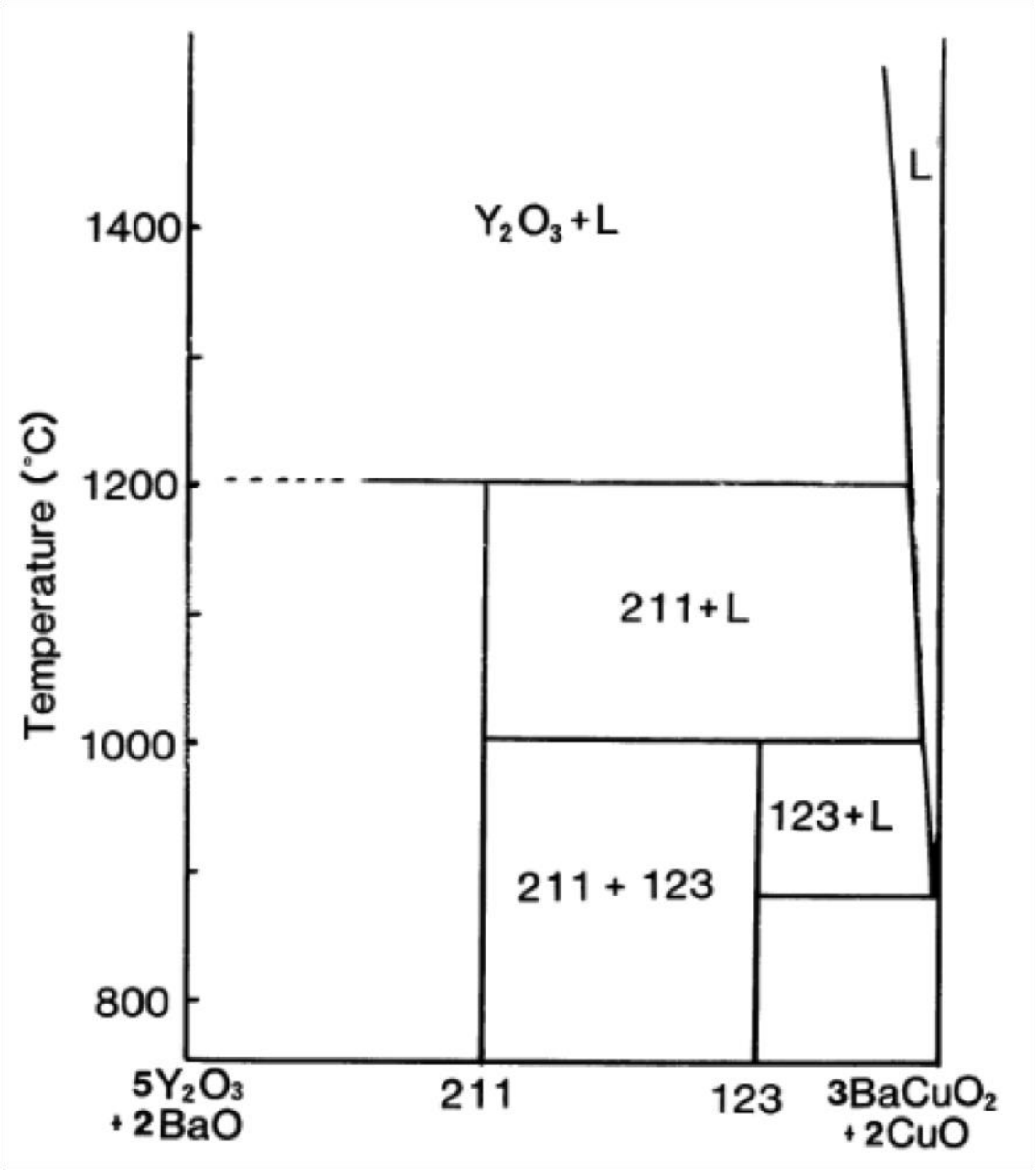


図 1.15 Y-Ba-Cu-O 系の $YBa_2Cu_3O_y$(Y123)と Y_2BaCuO_5(Y211)の擬二次元状態図[62]

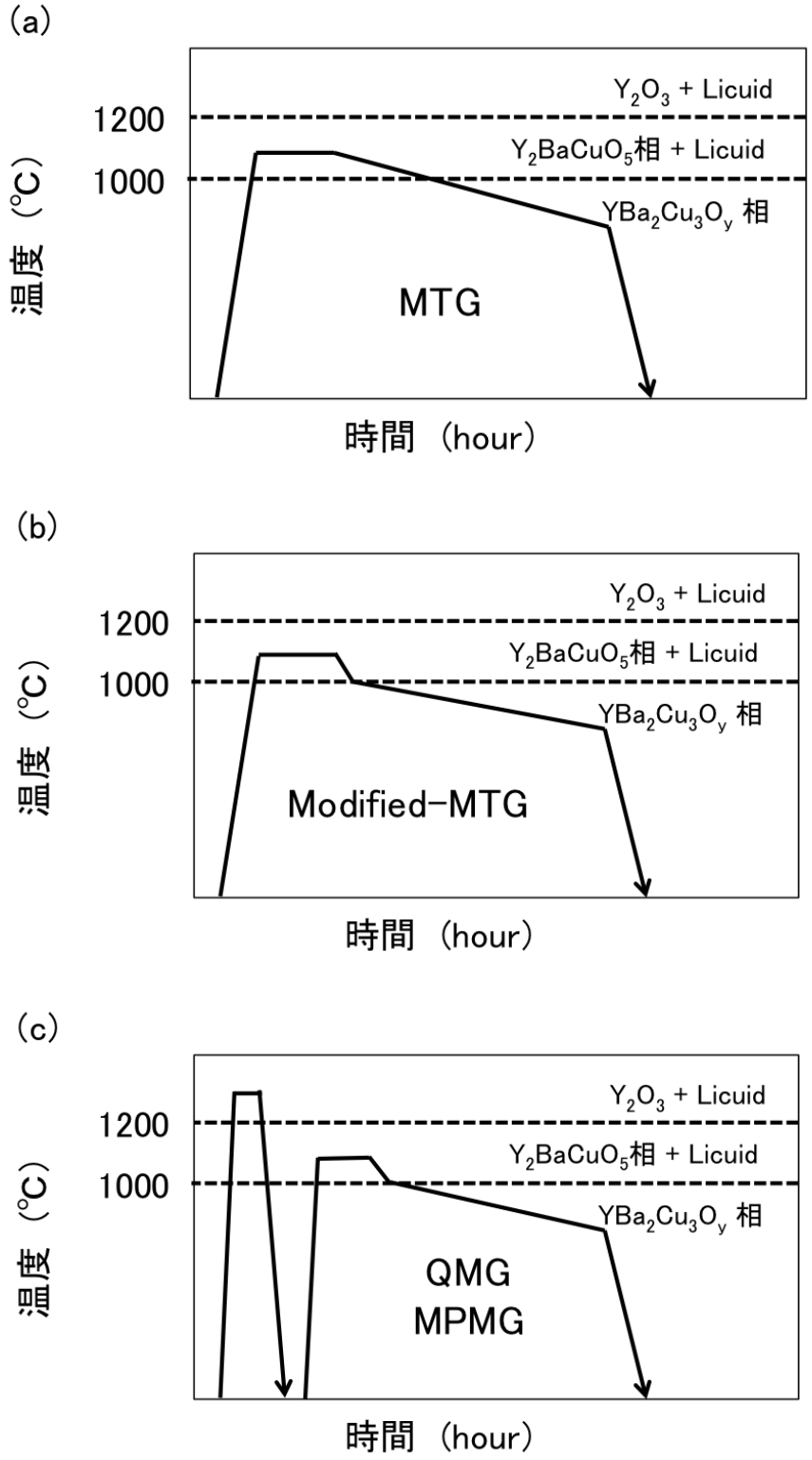


図 1.16 Y-Ba-Cu-O 系の $YBa_2Cu_3O_y$(Y123)と Y_2BaCuO_5(Y211)の擬二次元状態図[60]

1.9 バルク超電導体

1.9.1 高温超電導体の登場とバルク超電導体の実用化

この系の超電導体は超電導構造に異方性が存在する。したがって、Y-Ba-Cu-O 系の超電導材では前節 1.8 で述べたように試料を配向させて、ひとつのドメインとして機能するように作製する必要がある。

我々が用いている溶融成長バルク超電導体の作成方法を図 1.17 に示す。まず、化学量論比に基づく RE123 と、ピン止めに必要な RE211 を混合したもの、さらに、RE123 相が溶融中に母相に晶出している RE211 の結晶成長を抑制する白金と、空間充填度の稠密さと可塑性をあげることでバルクの機械強度を高める酸化銀を 15%モル比 [67]で準備する。そして、これらを均一に混合する。混合したものを目的サイズの円柱状に圧縮成形を行う。最後は図 1.18 に示すように、圧縮成形された素材を 1040℃で溶融させ、種結晶の融解温度まで下げた後に、上面中央に種結晶を設置後、1 時間に 0.6℃のゆっくりした速度で除冷することで単一ドメインを持つバルク超電導体を作成する。

このとき、我々が最初に選んだ素材は Sm-Ba-Cu-O であった。しかし、Sm は優秀な素材ではあったが溶融成長を低酸素雰囲気下で行う[68]必要があり、バルク超電導体として主に他の分野で使用されている Gd のように大気中で溶融成長が難しく、バルクの大型化も困難であるという側面があり、我々がバルク超電導体で最初に報告した研究[50]以後は、大型バルクを使って磁場均一度を向上させる目的のため Gd[69,70]に、そして、理由は後述するが現在は Eu[70-72]へと変更した。

磁石を強磁場にするためにバルクのサイズを大きくするか、もしくは高い臨界電流密度 J_c を持つ材料が必要となるが、これは単一なドメインのまま結晶成長させつつ、微細な組織構造は保持したままという矛盾した関係を両立させねばならず、溶融法においても未だ最適のバルク体が出来たとはいえない。ただこれらの条件を最適化する手段として、均一磁場を必要とする NMR・MRI は大きな指標となる結果を示してきており、近年のバルク材の性能向上に少なからず寄与している。

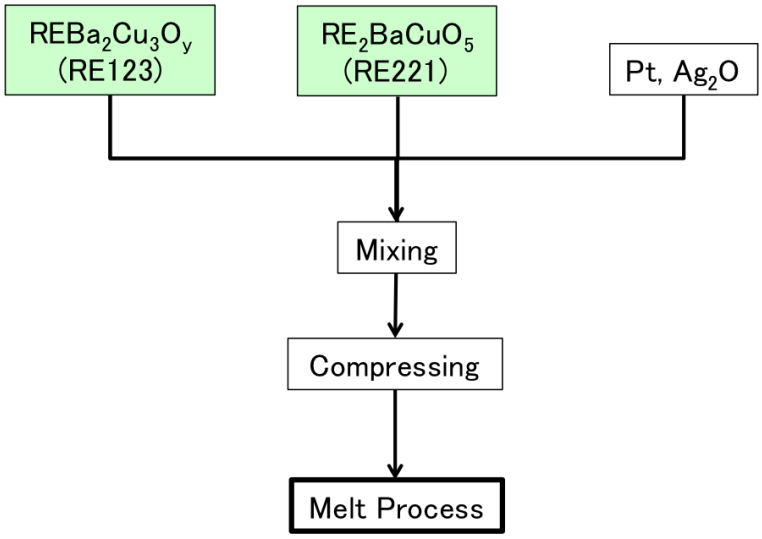


図 1.17 バルク超電導体の作製方法

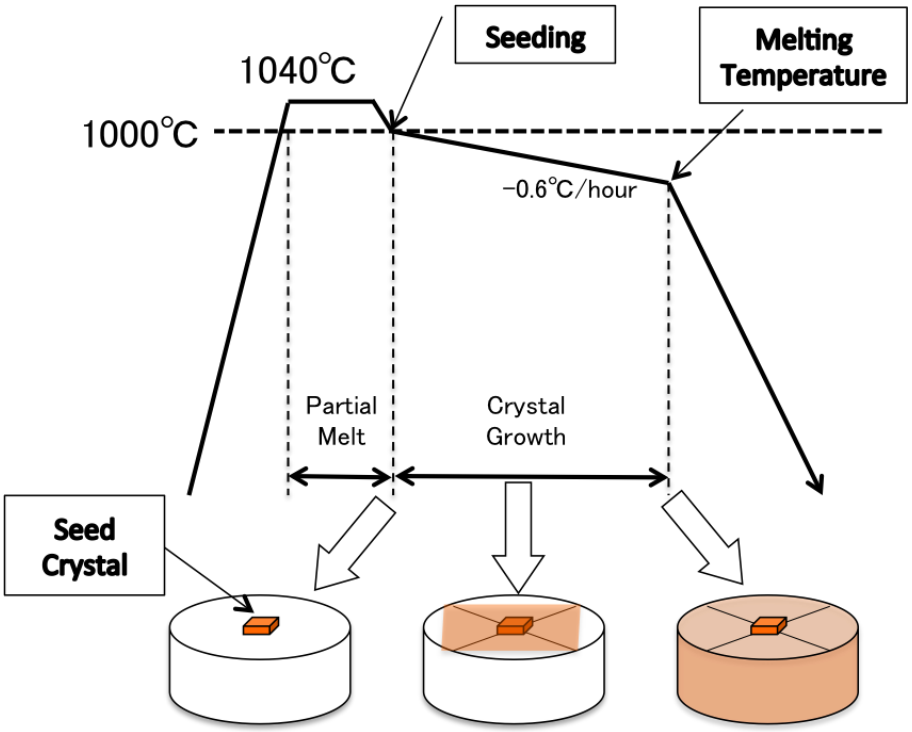


図 1.18　バルク超電導体の作製に用いた溶融法の模式図

1.9.2 冷凍機冷却による超電導の実現

Y-Ba-Cu-O 系バルク材の外部磁場なしでの T_c は 93K である。この温度は液体窒素温度よりも高いので、液体窒素に浸潤させた磁石応用が提案[73]されている。しかし、超電導状態は図 1.19 に示されるように、超電導体の温度、電流密度そして外部磁場の三つの要素によって決定されるので、液体窒素温度(77.3K)付近では臨界電流密度 J_c が小さく、捕捉磁場を強くできない。臨界電流密度 J_c を増加させるためには、バルクをより低温で動作させるため、冷凍機での伝導冷却を採用 [50]し、より低い温度で超電導状態を保つことである。最初の実験では、バルクサイズが外径 36mm、内径 7 mm、厚さ 17mm を２個積層したバルクを 800W の GM 型パルス管冷凍機を用いて伝導冷却したところバルク体の到達温度が 55K であった。到達温度のままで静磁場着磁を実施するとバルクの温度に捕捉磁場が依存し、かつ、磁束クリープが大きい、これは磁石の磁場安定性を損なうため、着磁時のバルク温度は 60 K に温度調節し、磁場強度３T で静磁場着磁実験を行った。

バルク体を真空チャンバ内に収め、冷凍機を用いた伝導冷却を考える場合、冷凍機の規模を考慮すれば、蓄冷式冷凍サイクルが候補となる。代表的な冷凍サイクルは、１）スターリングサイクル(Stirling Cycle)、２）ギフォード・マクマホンサイクル(Gifford-McMahon Cycle : GM Cycle)、３）ソルベイサイクル(Solvay Cycle)などがあげられる。さらに、これらの往復ピストンに機械的なものと、気体を用いたパルス管方式の 2 種類を組み合わせることができる。ここで、冷凍機に機械的なピストンを用いた場合、振動は NMR や MRI 計測上、擬似の信号（アーティファクトと呼ばれる）となり測定の妨げる原因となる。そのため、図 1.20 に示すように蓄冷式冷凍機の中でも GM コールドヘッド部分に機械的な振動部を持たない、ガスピストンを用いた振動の少ない GM 型パルス管冷凍機（図 1.21）を採用した。

今後の磁石性能を考える場合、冷凍機の冷却性能は臨界電流密度を有効にあげられる手段なので、動作係数(Coefficient Of Performance : COP)を大きくできる GM 冷凍機やスターリング冷凍機（図 1.22）を用いた試作機も作製し、着磁実験を実施した。結果は、やはり振動の影響が大きく、良好な NMR 信号の取得はできていない。特に、問題となるのは静磁場着磁中に着磁用超電導磁石にバルク磁石を設置した際の、クリアランスが小さいため振動が着磁用超電導磁石に伝わってしまうことにある。

近年のヘリウム供給の不安定さや価格の高騰もあって、ヘリウム温度(4.2 K)に到達する冷凍機の開発と高性能化は進んでいるが、そのほとんどが 7 kW 以上の電力を必要とする特別な電源設備を必要とし、通常のコンセントで駆動できない。どこにでも設置できる装置を目標とする場合、上限はコンセントの 1.5 kW である。GM 型パルス管冷凍機は、この条件で 40 K まで到達している。バルク磁石の高性能化のためには、電力量をこのままに保ちながら 25 K 程度まで冷却できる冷凍機の開発が期待される。また、冷却の動作係数 COP は GM パルス管冷凍機よりも、GM 冷凍機やスターリング冷凍機が優れているので、振動対策を行えば、これらの冷凍機が活用できて、より強力な磁石の開発への道が拓ける。

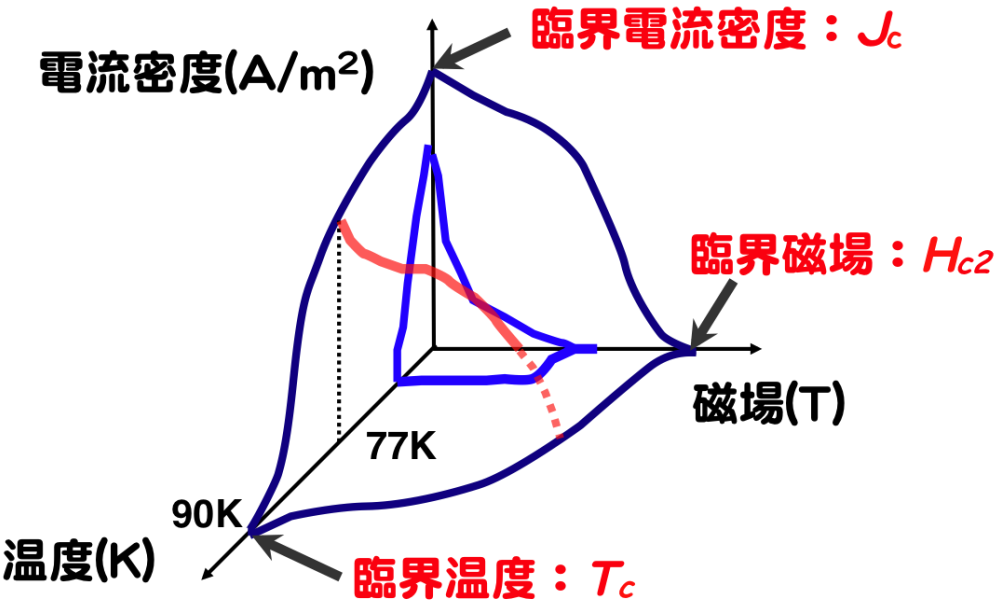


図 1.19　超電導体の性能を決める 3 つの要素と臨界面

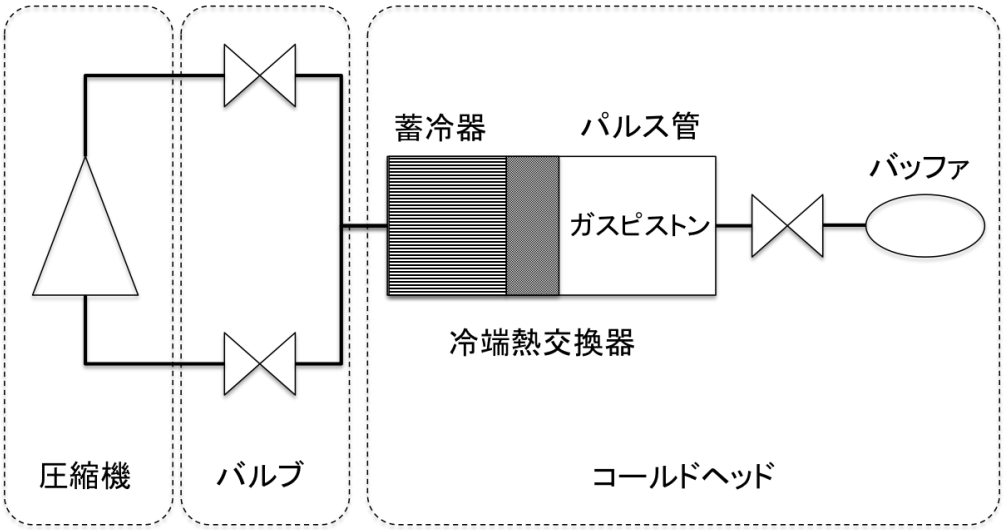


図 1.20　冷凍機の動作概念図

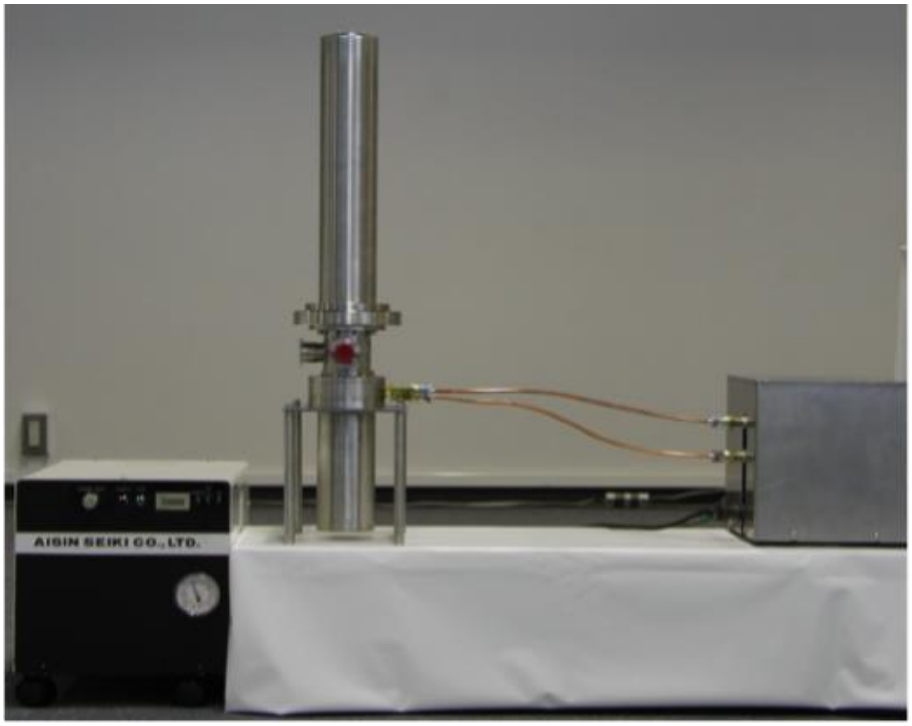


図 1.21　GM パルス管冷凍機を用いたバルク磁石の試作機

図 1.22　スターリング冷凍機を用いたバルク磁石の試作機

1.9.3 バルク超電導体の着磁方法

従来の超電導磁石は、定電流電源を接続し、超電導線材に電流を流して所定の磁場を発生させ、永久電流スイッチ(Persistent Current Switch：PCS)を入れて永久電流モードで運転する。このため励磁作業は、分析装置を設置する場所に励磁用の電源を持ち込んで実施する。一方、バルク超電導体は、励磁用電源を用いた電流を通電させる方法での励磁はできないので、外部から磁場を与える方法で着磁する。

その外部からの磁場の与え方は、超電導体が超電導状態にあるか否かで 2 種類に分類され、静磁場中にバルク体を置き、T_c 以下にバルク体の温度を下げることで着磁する磁場中冷却法（Field Cool Method : FCM）と、T_c 以下にあるバルク体に対して静磁場を与えるゼロ磁場中冷却法（Zero Field Cool Method :ZFCM）である。また、ZFC の静磁場をパルス磁場に変えた、図 1.23 のようなパルス電源とコイルを組み合わせパルス状の磁場を超電導状態のバルク体に印加して着磁するパルス着磁法(Pulse Field Magnetization ： PFM)を加える事ができる。静磁場の印加には大掛かりな設備が必要となるため、まずは、設置場所でも励磁が可能な方法としてPFMでの着磁を検討した。

1.9.4 パルス着磁法

図1.23に示すように、パルス着磁法は、T_c以下にあるバルク体をコイル下に設置して、パルス電源を用いてキャパシタに蓄えた電気を瞬時にコイルに放出し、発生した強力なパルス磁場をバルク体に捕捉させるものである。パルス電源と着磁用コイルの組み合わせで着磁できるため簡便にバルク磁石を作成できる技術として確立しており、バルク体の磁化としては岩手大の藤代等がバルク超電導体の温度とパルス磁場の強度を変更しながら複数回のパルスを与えること(Modified Multi Pulse technique combined with a Stepwise Cooling : MMPSC)で直径45mm厚さ15mmのGd-Ba-Cu-Oバルク体に5.2 Tの着磁に成功している[74]。

我々は簡便に着磁ができる方法としてパルス電源と図1.24で示す液体窒素に浸潤させて冷却したコイルに、パルス磁場を発生する電源の組み合わせのPFMで着磁されたバルク磁石表面の磁場分布を測定し、磁場分布を評価した。着磁法は、イムラ材料開発研究所の岡等が報告したIMRA法[75]と呼ばれるパルス着磁法を用い、直径36mm、厚さ17mmのSm-Ba-Cu-Oバルク体を800 WのGMパルス管冷凍機にて60 Kに伝導冷却し、着磁した。着磁後、図1.25に示すようにホリゾンタル型のホール素子を三次元的に移動させることで、図1.26のような表面磁場分布を計測した。真空容器表面から2mm離れた上面での最高磁場が0.56 Tであった。均一な磁場分布を評価するため、図1.27にあるようにバルク表面の平面分布を垂直に2 mm間隔で8 mmまで計測したが、バルク磁石の表面捕捉磁場分布ではNMRやMRIの計測が可能な均一な磁場空間分布は得られないと結論した。この分布は典型的なパルス磁場を用いたバルク磁石の表面磁場分布で、電流が円周部分から流れるために中心にピークを持つコーン状の分布となる。均一な磁場分布を得るためには、バルク磁石の中心部分に穴を空けるのが有効であるとの着想し、さらに、表面磁場ではなく従来のSCMと同様にバルク磁石の中心軸に沿って穴をあけ、その内部を用いれば均一磁場が発生できると考えた。

そこでバルク磁石の円柱の中心軸に直径7mmの穴をあけ、厚さ17mmのバルク体を2個積層（図1.28参照）して、その内部に直径5mmのNMR試料管を差し込みバルク磁石内部の磁場分布の計測を可能とした。PFM実験の結果は図1.29のように上下のバルクの中心位置に強度の高い（ピーク強度1.66 T）なる分布となり、やはり均一な磁場分布を得られなかった。

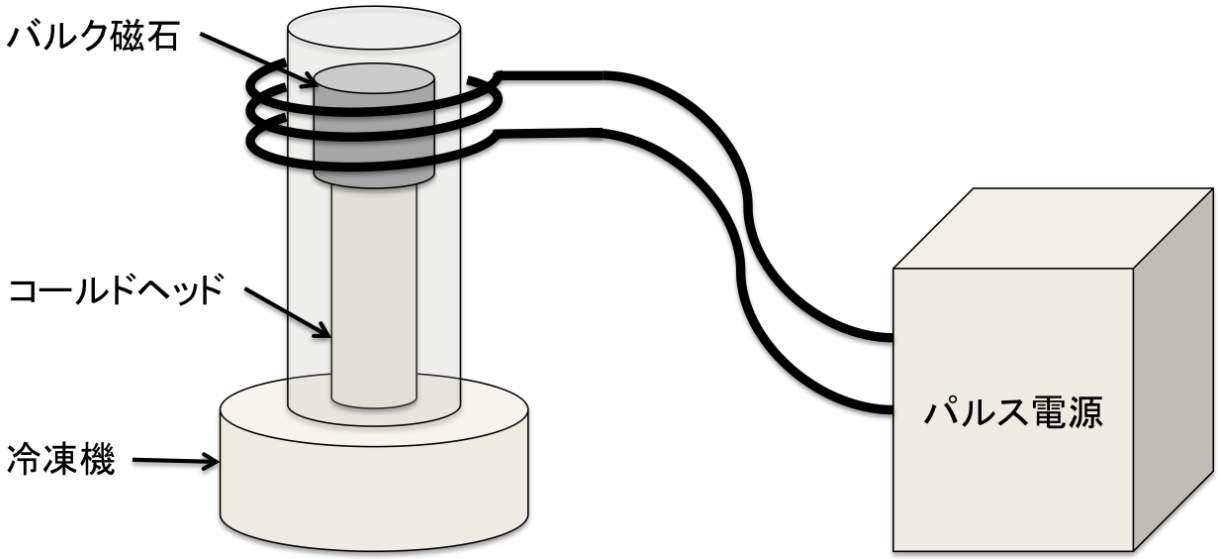


図 1.23　パルス磁化の概念図

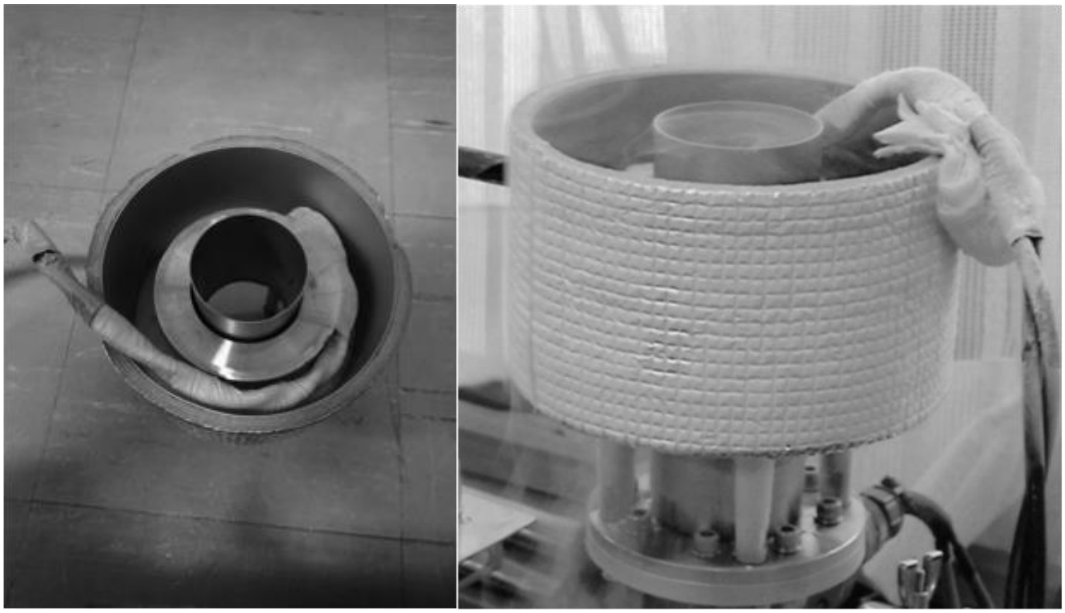


図 1.24　パルス磁化を与えるための着磁コイル（左）と液体窒素で満たしてパルス着磁実施中（右）の写真

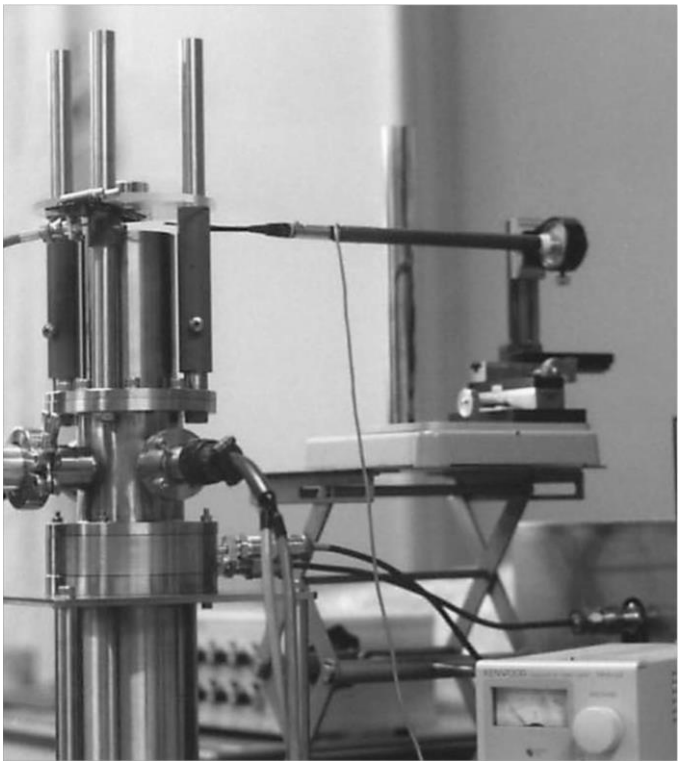


図 1.25　パルス着磁したバルク磁石の表面磁場分布をホール素子で3次元に磁場計測する

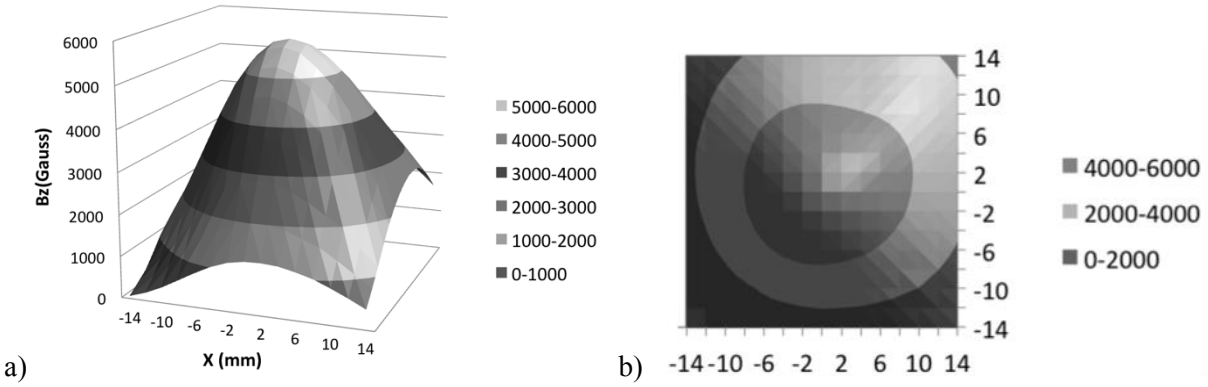


図 1.26　パルス着磁したバルク磁石表面から 2mm 上面の捕捉磁場分布

a)　表面磁場分布3D 表示　b)　表面磁場分布のコンタープロット

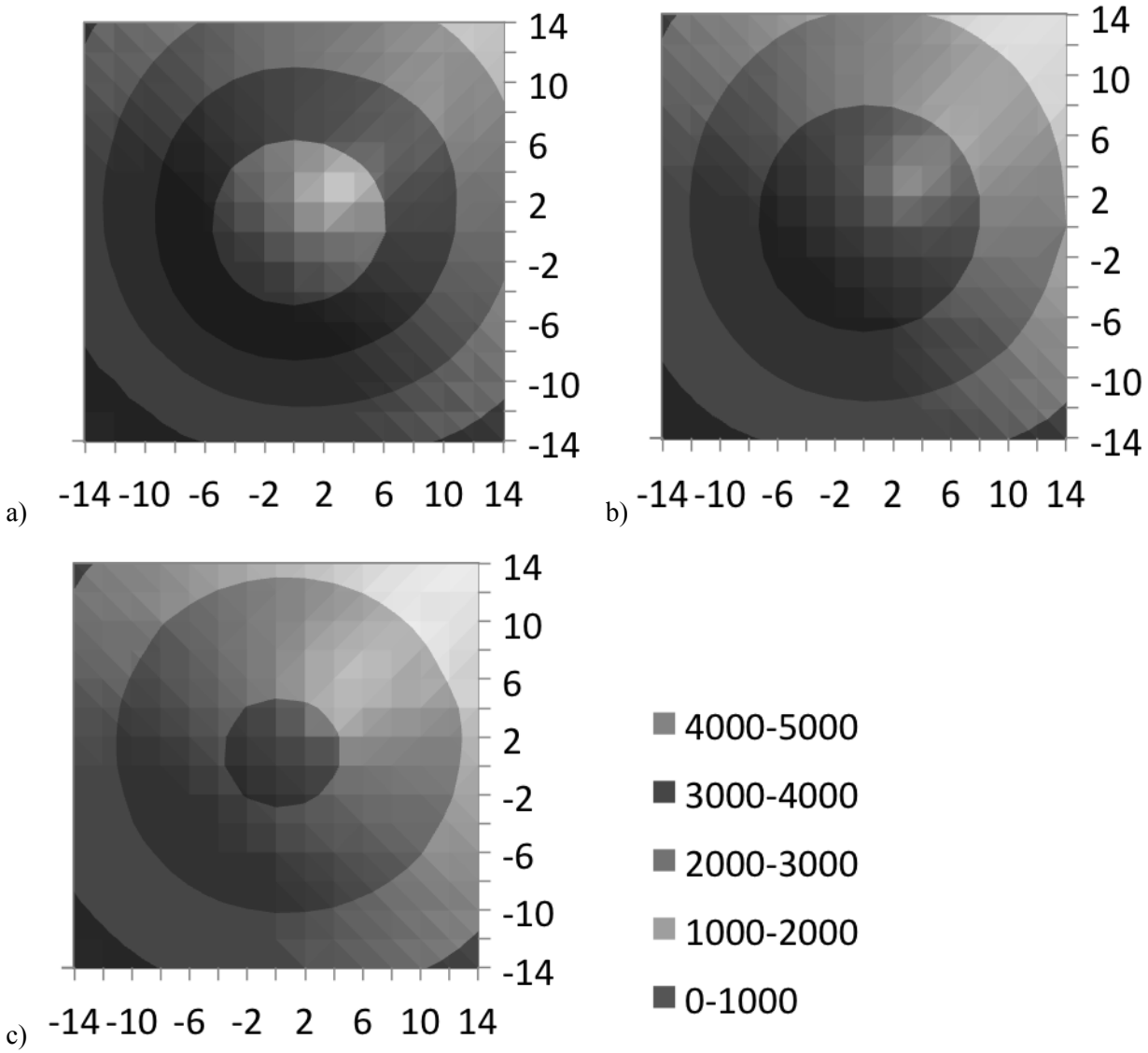
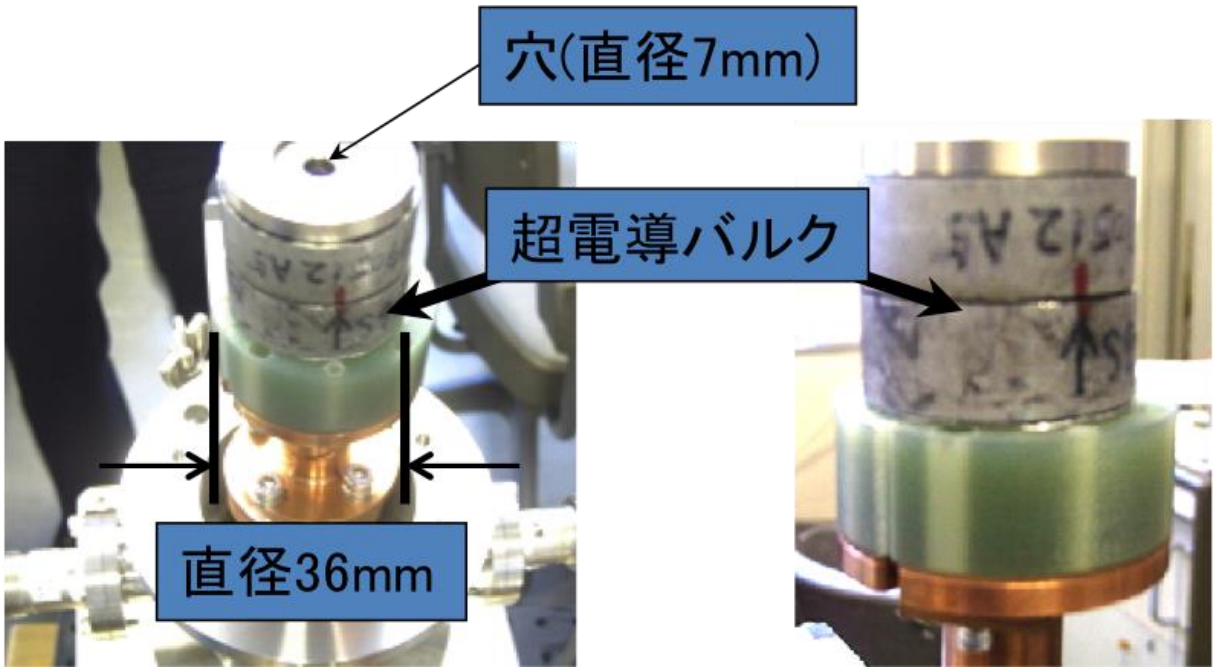


図 1.27 パルス着磁したバルク磁石表面からの離れた上面の捕捉磁場分布

a) 4mm 上面 b) 6mm 上面 c）8mm 上面 表面磁場分布のコンタープロット

a)



b)

図 1.28　バルク磁石内部に均一空間を実現するためのバルク磁石　a)用いたバルク磁石（外径 36mm, 内径　7mm、厚さ 17mm の SmBCO バルク体を 2 個積層した写真　b）室温ボアを差し込んだバルク磁石

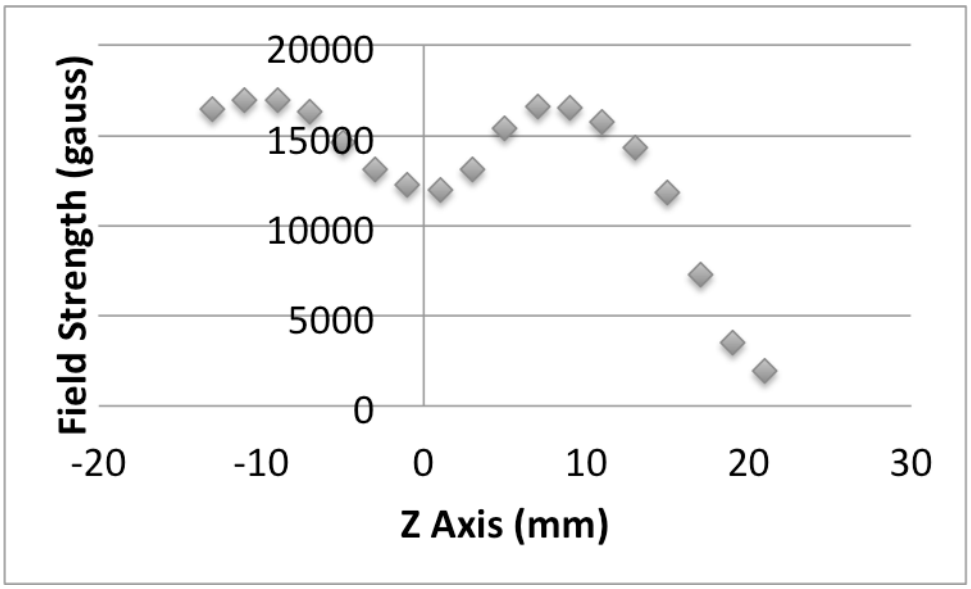


図 1.29　パルス着磁したバルク磁石内部の捕捉磁場分布

この原因は、パルス着磁では、2 つのバルクに同時にパルス磁場の侵入ができず、どちらか一方が磁化してしまうと、もう一方のバルクに対する磁場の進入を先に磁化したバルク体が妨げてしまうため、均一な磁場分布を捕捉することが困難であると考えた。また、もし均一に着磁できたとしても捕捉磁場強度に再現性がなければ、分析装置として設置する場合に検出系を作り直す必要がある。したがって、この磁石に対しては、パルス磁場着磁による励磁には、問題解決すべき問題の困難さが大きすぎることが判明した。

そこで、静磁場着磁を行うことで磁場強度を制御し、かつ、均一磁場ができるかの確認が必要となった。したがって、そのための実験を準備した。この時点では、着磁専用の超電導磁石はなかったので固体 NMR 装置に使用している 400 MHz(JASTEC JMTC-400/89/SS)のワイドボア磁石を用いて、3 T の静磁場着磁実験を実施した[50]。

1.9.5 静磁場着磁法を用いたバルク超電導体の均一磁場発生

まず、前節で開発した図 1.28a のバルク磁石を改造し、バルク磁石の中心が着磁用磁石の均一磁場まで届くように伝導冷却部分を延長し、それを内蔵できる真空チャンバを用意した。これを3 T に着磁した NMR 用のワイドボア磁石の磁場中心に設置し、冷凍機でバルク温度が 55 K まで冷却し、充分に温度が安定性した後に、着磁用磁石の通電時の最大減磁速度である 1.2 A/min.の速度で消磁を行い、静磁場着磁を完了した。

この結果、着磁直後の中心の磁場強度はホール素子の計測結果では3.08 T であった。この時の実験では磁束クリープが発生し、1 週間後には磁場強度が 3.01 T まで減少していた。また、ホール素子の精度はそれほどの正確さがなく、おおよその磁場強度しか計測できないため、NMR の共鳴信号を探すためには、内径4 mm の NMR 試料管に入る、内径 2 mm の 3 ターンソレノイドプローブを作製し、その内部に外径 1.2 mm、長さ 1.5 mm の Si ゴムを ^{1}H スペクトル観測用の試料として設置して、プローブの観測中心周波数と磁石内部での位置を少しずつ変更しながら計測を行った。それぞれの周波数帯域でのプローブの最適化もできておらず、プローブの 90° パルス幅もさえ不明であったため、観測手法として不均一磁場での信号観測に適したスピンエコー法[76]を用いて計測した。

この結果、着磁後 2 ヶ月経過した後に磁場強度 2.9 T、共鳴周波数 123.4 MHz で図 1.30 に示す FID 信号を得て、半値幅 320 kHz のスペクトルの観測(図 1.31)に成功した。この時点では、最初の信号は必ずしも立ち上げた磁石の最適の位置や均一性を反映した測定ではなかったが、この信号によってバルク磁石で NMR が観測できる証明ができ、実用化に向けた大きな進歩となった。

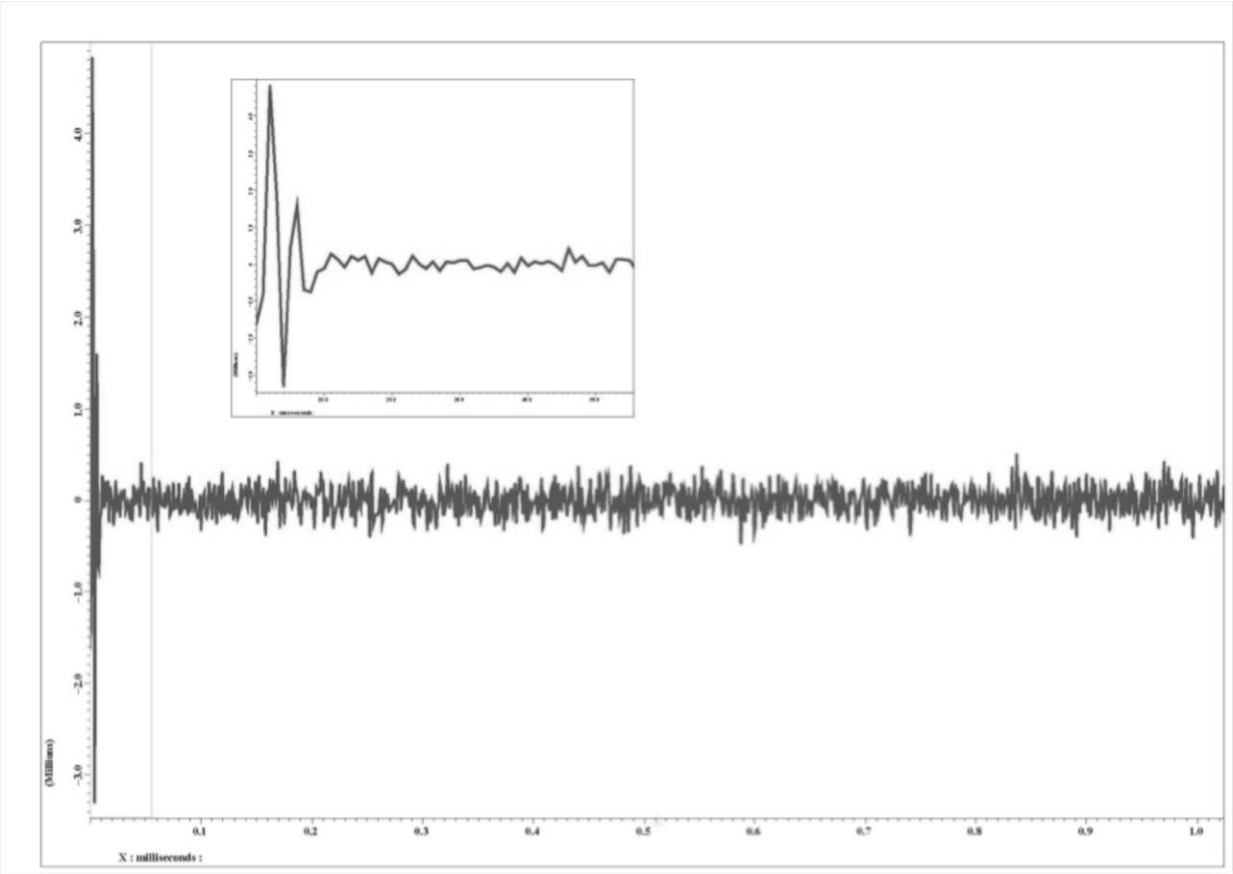


図 1.30 最初の静磁場着磁で観測した最初のエコー信号

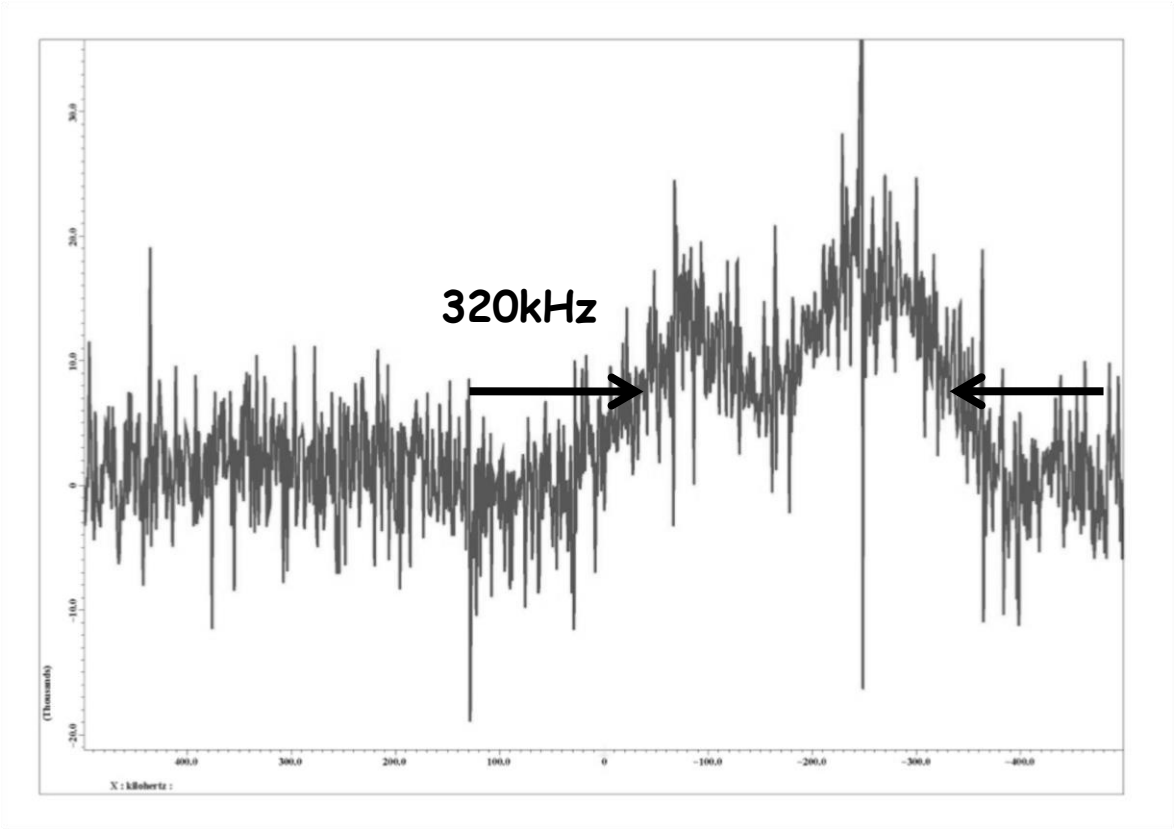


図 1.31　最初の静磁場着磁で観測した最初のスペクトル

1.10 バルク超電導磁石の大型化

1.10.1世界初のNMR信号観測を行った超電導バルク磁石実験

前節の信号が観測できてからはプローブの最適化を行い、信号の計測帯域 1MHz、90°パルス幅 2μsec、繰り返時時間 4s、積算回数 600 回、計測時間 40 分で共鳴信号を確認した。それをフーリエ変換した最初のスペクトルが図 1.32 に示すスペクトルである。

穴の内部において、z 軸方向の磁場分布を 1mm 間隔で 5 点計測したところ、最も磁場均一性が高い部分の NMR スペクトルの半値幅は 228kHz（1848ppm）であった。この結果から、静磁場着磁法で、NMR の信号を観測できる磁場が、円柱状に加工したバルク超電導体の穴の内部に形成され、それを NMR 信号によって評価できることが明らかとなった。

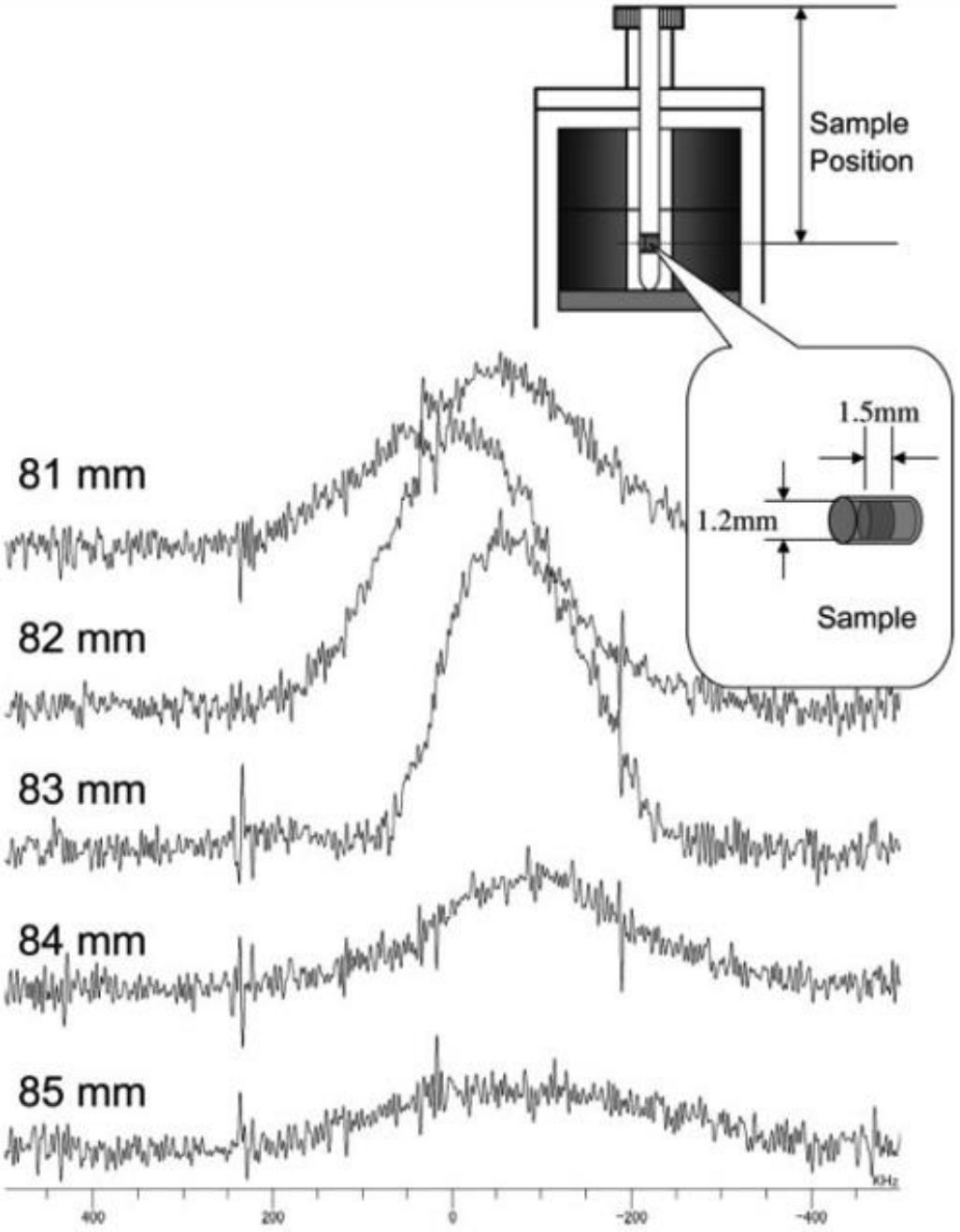


図 1.32　世界で初めてバルク超電導磁石で観測した NMR スペクトル[50]

1.10.2 バルクの大型化

バルク磁石で、NMR 信号の観測に成功したので、この信号を高分解能 NMR が可能な磁場均一度まで高めることを目標とした。幸いなことに、この観測が成功したのと同時期にバルク体の大型化が可能となってきた。

最初の実験で使用した外径 36 mm、内径 7 mm、厚さ 17 mm のバルク体を 2 個積層した Sm-Ba-Cu-O 磁石で、半値幅 178 kHz（1445 ppm）であった信号（図 1.33 上段）を、外径 36 mm、内径 10 mm、厚さ 10 mm のバルク体を 2 個、外径 36 mm、内径 10 mm、厚さ 9 mm のバルク体を 1 個の合計 3 個積層した Sm-Ba-Cu-O 磁石で半値幅 2.93 kHz（23.2 ppm）（図 1.33 中段）、外径 60 mm、内径 10 mm、厚さ 10 mm の Gd-Ba-Cu-O バルク体を 2 個、外径 60 mm、内径 10 mm、厚さ 9 mm のバルクを 1 個の合計 3 個積層した磁石で半値幅 610 Hz（4.85 ppm）（図 1.33 下段）とバルク体の大きさにより NMR 信号の半値幅が劇的に改善することができた。また、最初の 3T 静磁場着磁では、バルク磁石の着磁時の温度が 60 K と高い温度でコントロールしていたが、今回は冷凍機を 1200 W に変更したことでバルク体の到達温度を 45 K 以下にすることが出来たため、着磁時の温度を 50 K に固定し、超電導磁石の磁場を取り去った後に、冷凍機の最大出力でバルクの温度を冷却してから超電導磁石から取り出せるようになった。この方法で、着磁後に観測された磁束クリープを大幅に抑制できることを確認した。

以上の実験から、バルク超電導体が生成する静磁場は外部から与えた静磁場に依存し、与えた静磁場を再構築出来るだけの能力（大きさ）がバルク超電導体にあれば、NMR や MRI に必要な均一磁場空間を生成することができるという着想を得た。ただし、この時点では得られた NMR 信号は、小さな限られた空間からであり、分析用 NMR 機器に必要な大きさの空間に拡張しなければならない。

バルク材の大型化を進める際に、最初に用いてきた Sm-Ba-Cu-O は低酸素分圧下での結晶成長が行われており、炉の中で結晶成長させるため制御が難しく大型化が困難であることが分かった。そこでバルク体を大気圧下で溶融成長でき、大型化にも実績のある Gd-Ba-Cu-O に材料を切り替え SCM の静磁場を再構成できる磁石の開発を開始した。

しかし、Gd-Ba-Cu-O を用いたことによる問題が発生した、静磁場均一性は、通常の高分解能 NMR が必要としている分解能調整（室温シミング）の概念で説明できる。高分解能 NMR では、分析すべき試料管が均一な磁場空間に置かれる際に生じるわずかな磁場の乱れを、室温シミングすることによって、分析に必要な磁場均一性となるように再調整を試料毎に行う。バルク磁石内部に均一な静磁場を形成するためには、それに与える外部磁場も精密に制御された均一な磁場とする必要があると考えられるが、バルク磁石の大型化と素材として採用したバルク超電導体自身のもつ比透磁率 μ_r（Gd-Ba-Cu-O :μ_r=1.01）が、従来用いていた Sm-Ba-Cu-O の比透磁率 μ_r（Sm-Ba-Cu-O :μ_r=1.00029）よりも二桁も大きく、精密に制御した外部静磁場の均一度を大きく乱していることが分かった。

この問題点を解決するために、大気圧下で溶融法が可能と考えられる比透磁率 μ_r の小さいバルク超電導体の開発（Eu-Ba-Cu-O :μ_r=1.001）を開始し、Eu-Ba-Cu-O でも大気圧下での結晶成長に成功し、シングルドメインを持った直径 60mm のバルク体ができるようになった[71]。また、比透磁率 μ_r（Sm-Ba-Cu-O :μ_r=1.00029）の異なるバルク超電導のサンドイッチ構造（Sm-Ba-Cu-O：Gd-Ba-Cu -O：Sm-Ba-Cu-O）により、バルク体の全高を制限した場合においても外部静磁場を可能な限り乱さない方法も提案した[70]。その結果、バルク磁石内に生成された静磁場を用い、マイクロコイルをトルエンの溶液に浸潤させる計測方法で、トルエンの化学シフト分離（4.79ppm）の観測に成功した（図 1.34）。こ

れがバルク磁石での初めての化学シフトを観測したスペクトルである。バルク超電導磁石を用いたNMR 分析装置への大きなステップアップができた。

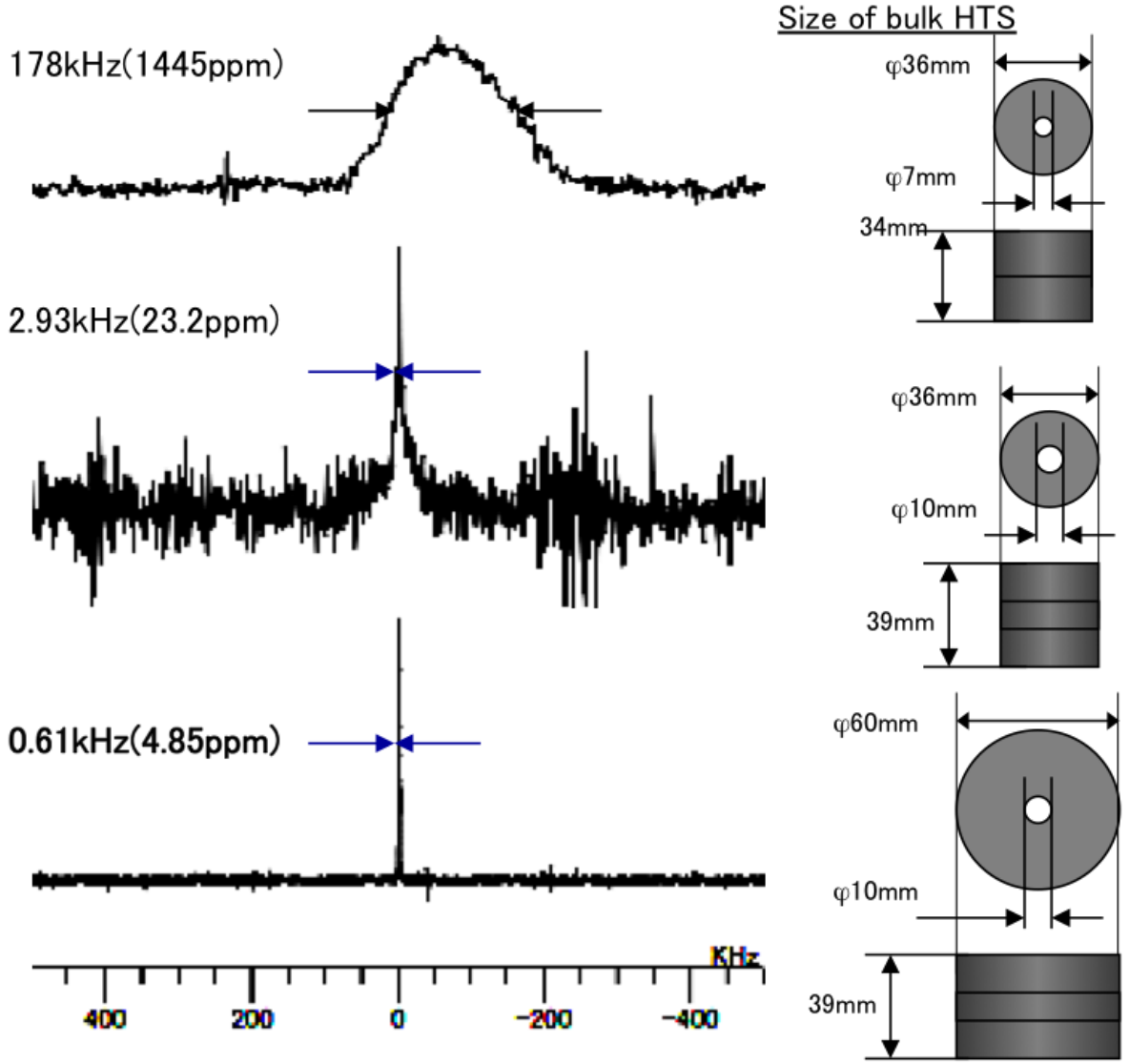


図 1.33　バルク超電導体の大きさと観測した NMR 信号[70]

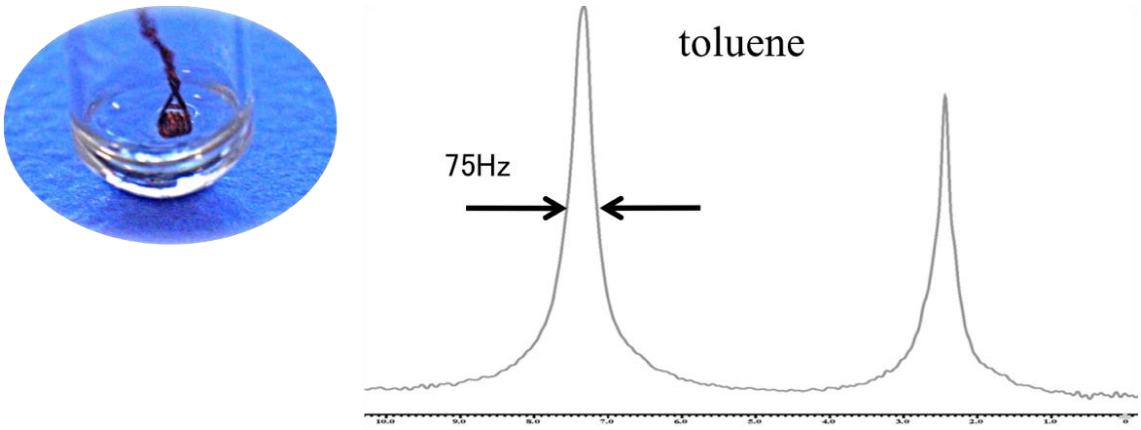


図 1.34 トルエンにマイクロコイルを浸した検出系(左上写真)と観測されたトルエンの ^{1}H NMR スペクトル[70]

1.10.3 軸方向に長い単一バルク磁石の開発

このバルク磁石の改良と並行して、バルク超電導体の大型化、バルク磁石の作製のばらつきを少なくし、バルク体によって生じる不均一さをなくすための開発に取り組んだ[69]。初期の実験では積層したバルクの境界面に不均一さが強調されていたため、個体間の差による不連続性が、境界面に発生する不均一さの原因と考え、単一の長軸バルクを作成しようと試みたが、軸方向に配向の揃ったバルクの作製は困難を極めた。図 1.35 に示すように軸方向に 60 mm のバルクまで作製したが、60 mm のバルク体は単一ドメインとならなかった。

結論として、単一の 40mm 以上の厚さのバルク磁石を作製するよりも、作製精度をあげた 20mm から 30mm 程度の厚さのバルク磁石を作製する方が、静磁場着磁後の磁場均一性に優れているという結論を得た。

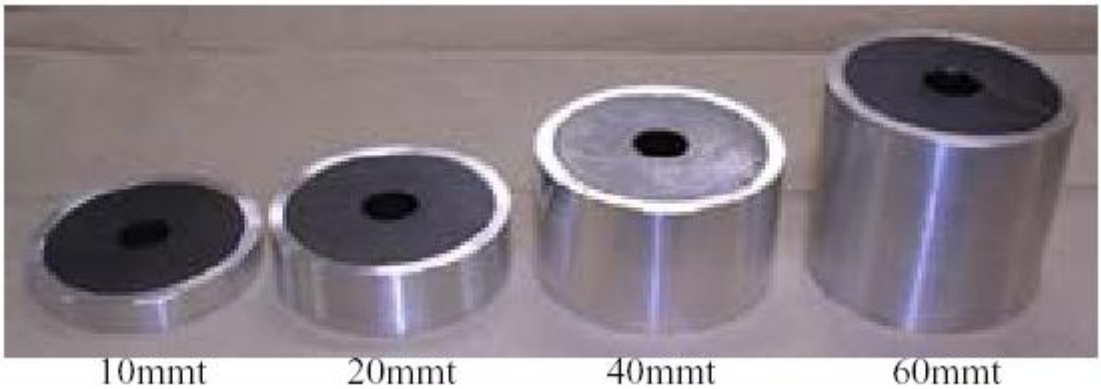


図 1.35 軸方向に長いバルク体の写真　長さ 60mm まで作製したが、種結晶面の反対側では結晶方向の異方性が大きくなり、単一のドメイン構造を保持できなかった[69]

1.10.4 Eu-Ba-Cu-O バルク磁石の作製

今までの結果を踏まえて、室温空間のボアサイズを 20 mm 以上に拡張し、かつ与えた外部静磁場を再構築できるバルク磁石として、Eu-Ba-Cu-O で外径 60 mm、内径 28 mm、厚さ 20 mm のバルク体を 6 個積層し、全高を 120 mm まで拡大したものを構築した（図 1.36）。図 1.36 のバルク磁石断面図における赤の点線より外側に一様に誘起された電流で、磁石内部に均一磁場ができるように、有限要素法（㈱フォトン，PHOTO-Series）を用いた軸対称型の Bean モデル(J_c=const.)を用いた、理想的な外部均一静磁場着磁法を仮定し、直径 3 mm、長さ 5 mm 以上の空間磁場均一度が 1 ppm になるように設計した。この磁石の静磁場着磁後のマイクロコイルをエタノールの溶液に浸潤させる計測方法で、エタノールの Jカップリングが確認できるレベルのスペクトルを観測した（図 1.37）。この時点でシミングなしでも高分解能 NMR への可能性を示す結果を得ることができた。

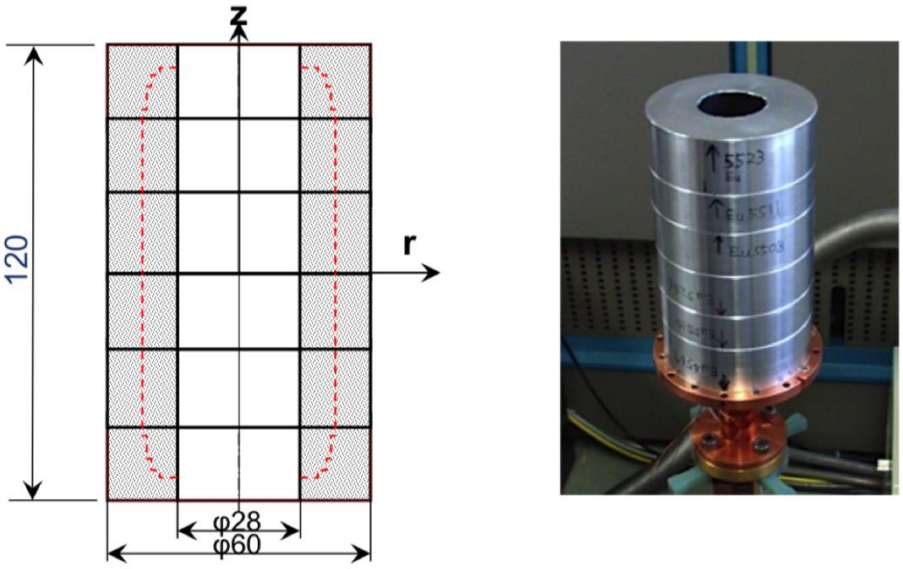


図 1.36 静磁場を再構築する EuBCO の断面図（左）と写真（右）

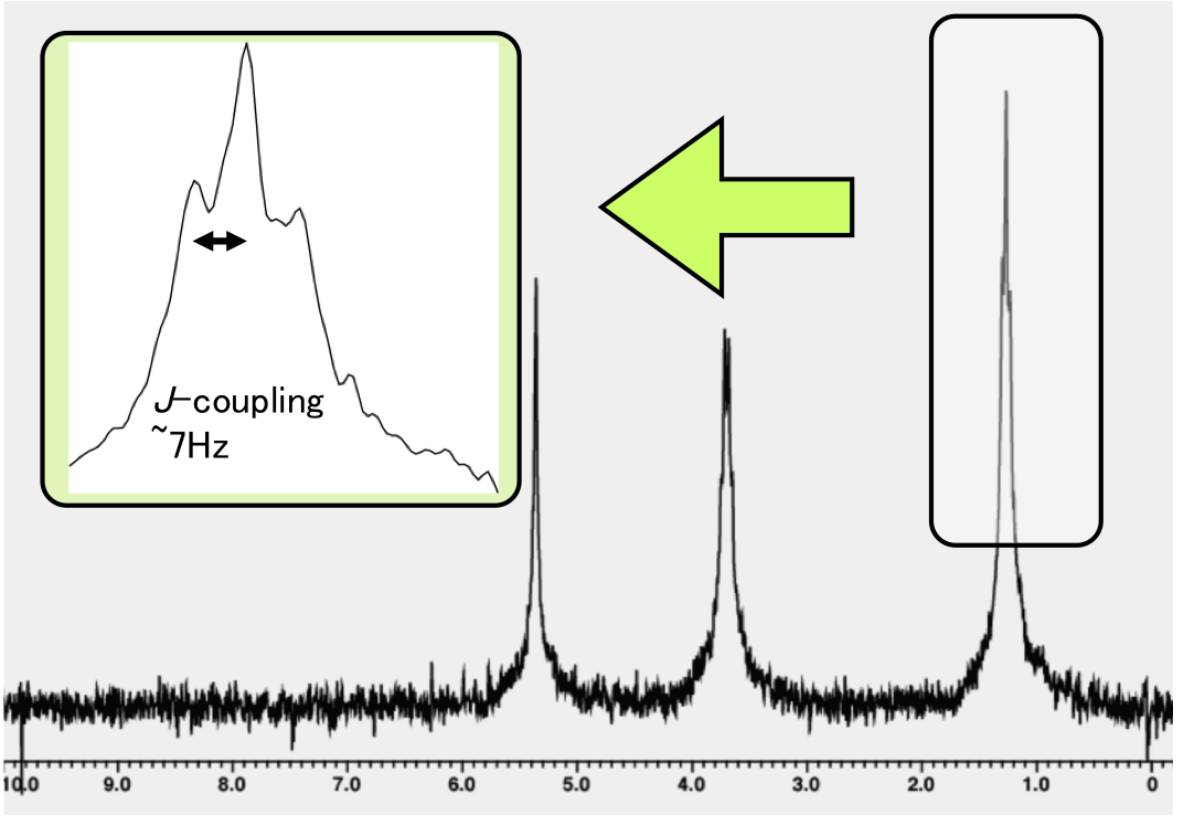


図 1.37　EuBCO 磁石で得られた高分解能 NMR スペクトル

ここまでの観測は NMR プローブを用いたマイクロコイル(図 1.34 左上)からのピンポイント計測で、磁石の均一度の評価も Z 軸方向の分布しか測定することしかできず、室温ボア径を 20 mm に拡大したことによる半径方向の評価は困難であった。ここで、ある程度の空間（特に径方向の磁場分布）を評価し、磁石の均一性を向上させる手法が必要と考えた。これには MRI を用いた評価が最適であると考え、MRI を用いた計測装置の開発に着手した。

1.11　研究の目的

これまで述べてきたように、NMR や MRI の超電導磁石は、メーカ主導の開発であった。これは NMR 自身が装置として高価で磁石の仕様も他の磁石を使う研究と異なっていたからである。一方、バルク超電導体を用いた磁石は、1986 年の高温超電導体の発見以降大幅に性能を伸ばしてきている。この新しい技術を用いることで高磁場・高安定・高均一性をもつ小型無冷媒超電導磁石を MRI 計測により開発し、高分解能 NMR およびマイクロ MRI を実現することを目的とした。

1.12 論文の構成

本論文では、次章で、本研究の根幹をなすバルク超電導磁石の構成とバルク磁石を評価するために NMR や MRI を用いて性能を評価し、開発してきたことを述べ、最後に、これまでに開発してきた NMR および MRI のためのバルク超電導磁石と性能の到達点をまとめ、それらを総括する。

第二章　実験装置

2.1 バルク超電導磁石

図 2.1 に，従来の研究で使用した内径が一定であるバルク超電導磁石の配置と，今回の研究で使用した内径に段差のあるバルク超電導磁石の配置を示す．

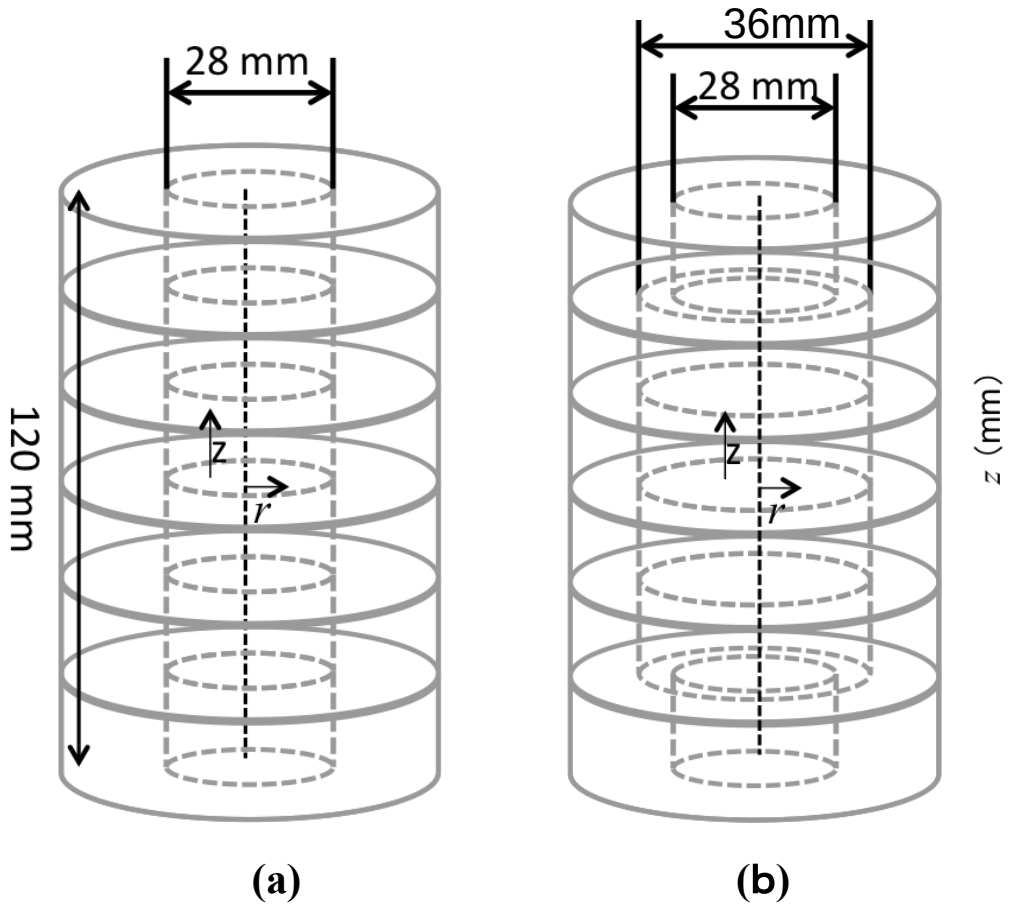


図 2.1　内部ボアの構成比較　a)従来の内径一定型　b)内径に段差のある磁石構成

図 2.2 に，実際に使用したバルク超電導磁石（新日鐵（株）製）を示す．これらは，超電導転移温度が 93K で c 軸が円柱軸方向に向いた Eu-Ba-Cu-O 結晶である．上端と下端の二つの磁石のサイズは，外径 60mm，内径 28mm，高さ 23mm であり，中央の 4 個の磁石のサイズは，外径 60mm，内径 36mm，高さ 18.5mm である．これらの磁石のサイズは，均一な外部磁場の下で，Bean model で最適化したものであり，実際の計算は，有限要素法を用いた磁場計算ソフトウェア（PHOTO series, PHOTON, Co. Ltd., Kyoto, Japan）で行った．これらの磁石は，磁場中における巨大な円周方向の力に対抗するために，厚さ 5mm のアルミ製のリングで補強した．

図 2.2 使用した内径の異なる Eu-Ba-Cu-O バルク超電導体[78]

2.2 クライオスタット

図 2.3 に本研究で開発したバルク超電導磁石のクライオスタットの構造を示す。これは，室温開口径が 89mm である，着磁用超電導磁石(JRTC-300/89, JASTEC, Kobe, Japan)に対応した設計とした。

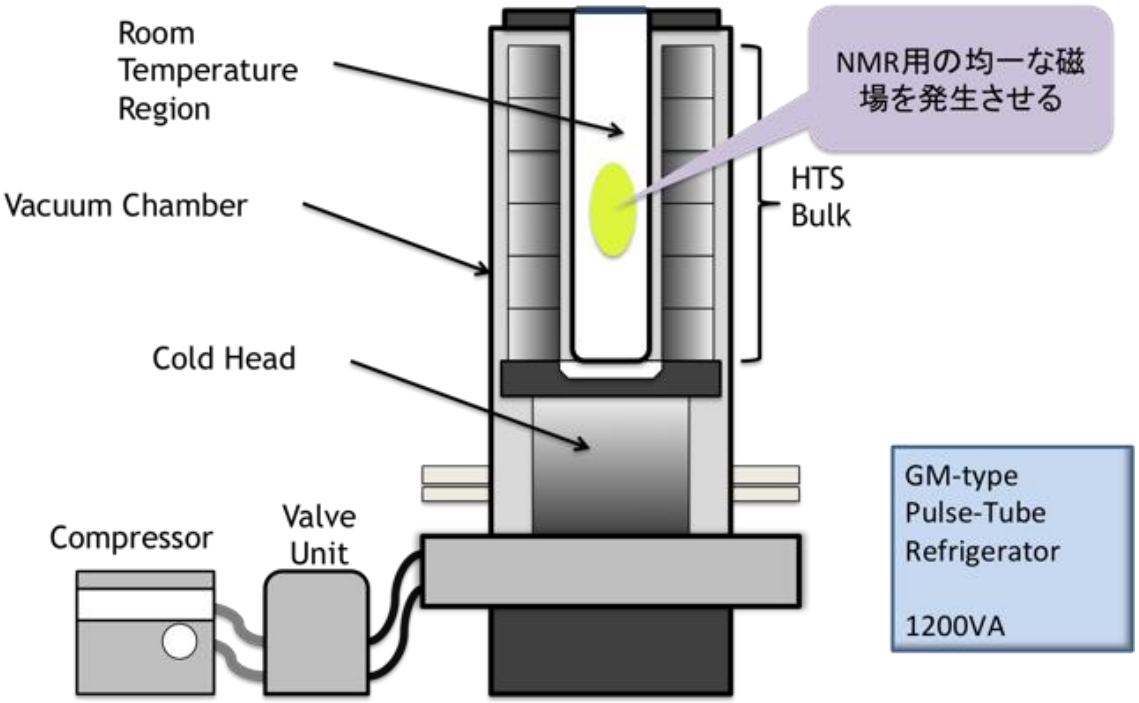


図 2.3 バルク超電導磁石のクライオスタットの構造[70]

以下，その構造の詳細に関して述べる．1200W の GM パルス管冷凍機の冷却ステージから，静磁場着磁用の NMR 用超電導磁石の磁場中心にバルク体が届くように銅の支柱をつなぎ(図 2.4)、銅の支柱は、バルクを設置するためのステージに連結した(図 2.5)。

図 2.4 パルス管冷凍機の冷却ステージと銅支柱の接合部分写真

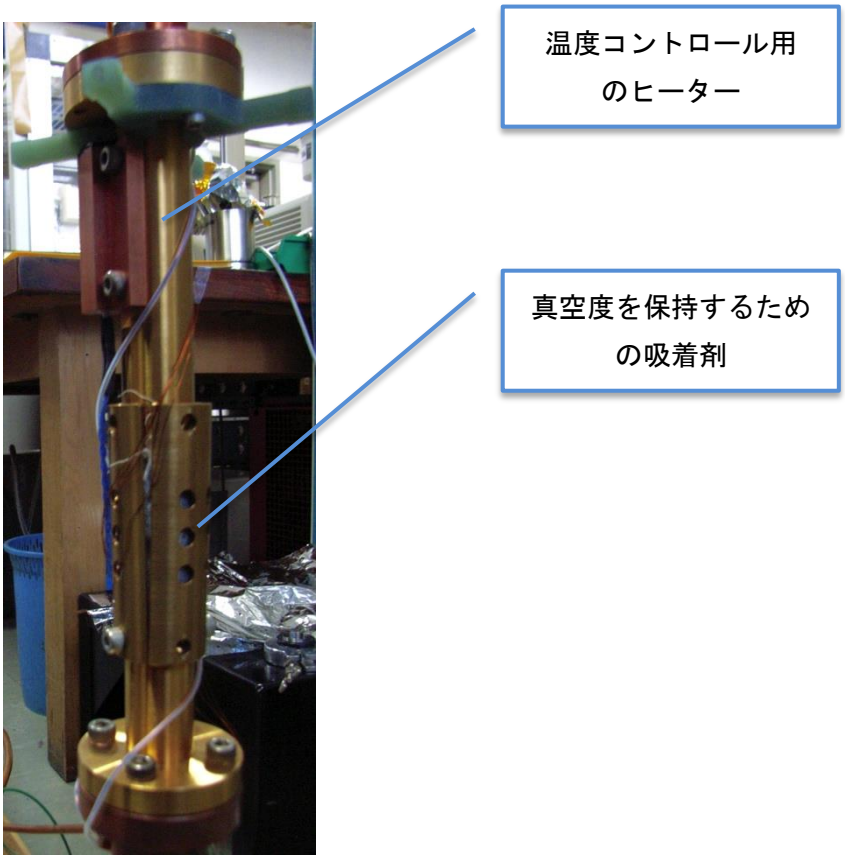
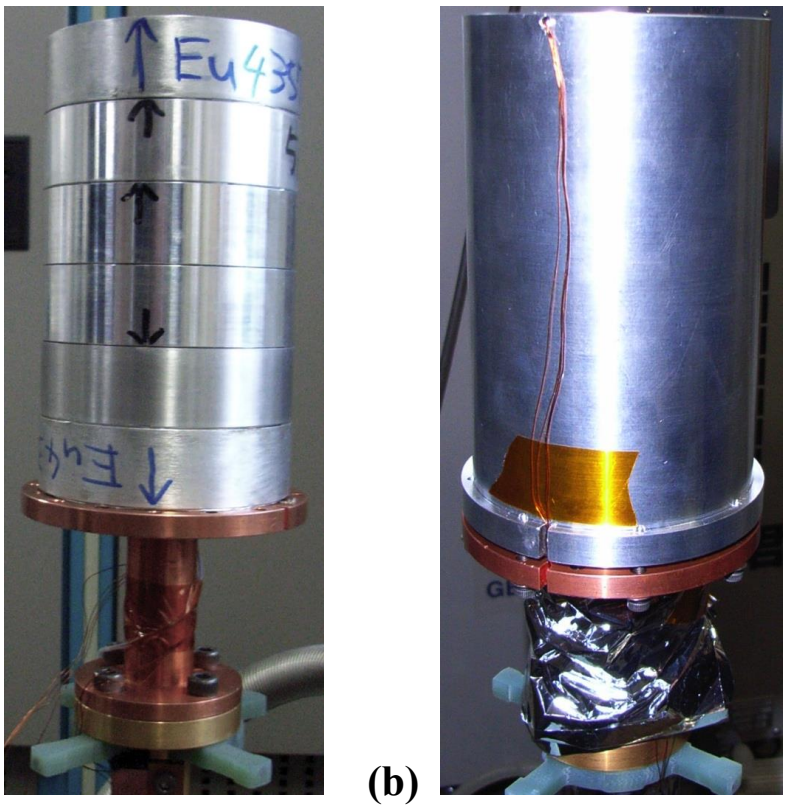


図 2.5 銅支柱全景　銅支柱部分に吸着剤と温度コントロール用のヒーターを設置した

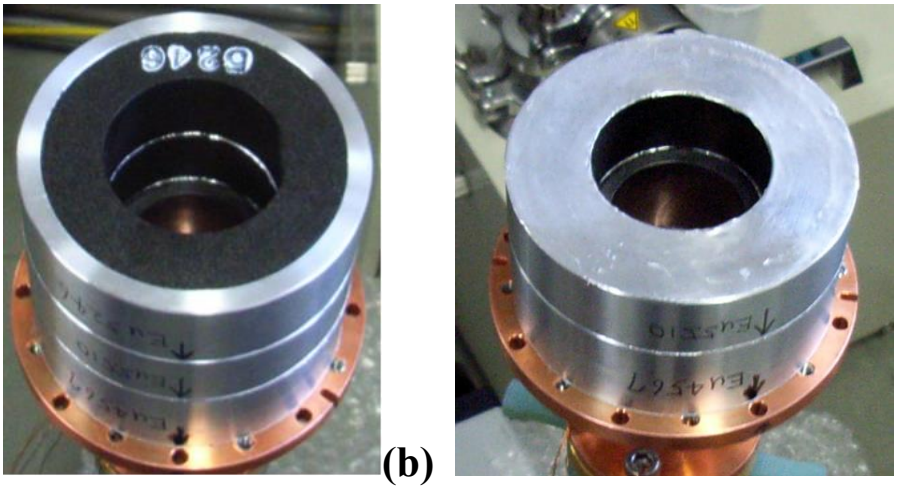
バルクステージ上で磁極となるバルク磁石を積層し、最後にバルク磁石をステージに対して固定と熱伝導のための接着を十分に行うためのアルミカバーを付けた（図 2.6）。



(a) (b)

図 2.6 銅支柱に接合したバルク体 (a)アルミカバーをする前 (b) アルミカバー後

磁極部分となるバルクステージ上へのバルク磁石の設置の際には、バルク体の積層面に厚さ 0.1mm のインジウムシートを面に対して一致するように均一に貼り付け、冷却が十分に行われるように留意した(図 2.7)。



(a) (b)

図 2.7 バルク磁極のセットアップ写真 (a) インジウムシート設置前、(b) インジウムシート設置後

真空チャンバ内部の部品の設置が完了したら、全体の真空断熱を良くするためにスーパーインシュレーションのシートで何重にも包んだのち、真空チャンバを取り付けた（図 2.8）。

図 2.8 バルク磁石のセットアップ写真 (a) 真空チャンバ設置前、真空断熱をとるためにスーパーインシュレーションの箔を幾重にも巻きつけた. (b) 真空チャンバ設置後

最後に、真空チャンバ上部に空いているバルク超電導体内部に差し込む真空ボアチューブを取り付けた（図 2.9）。

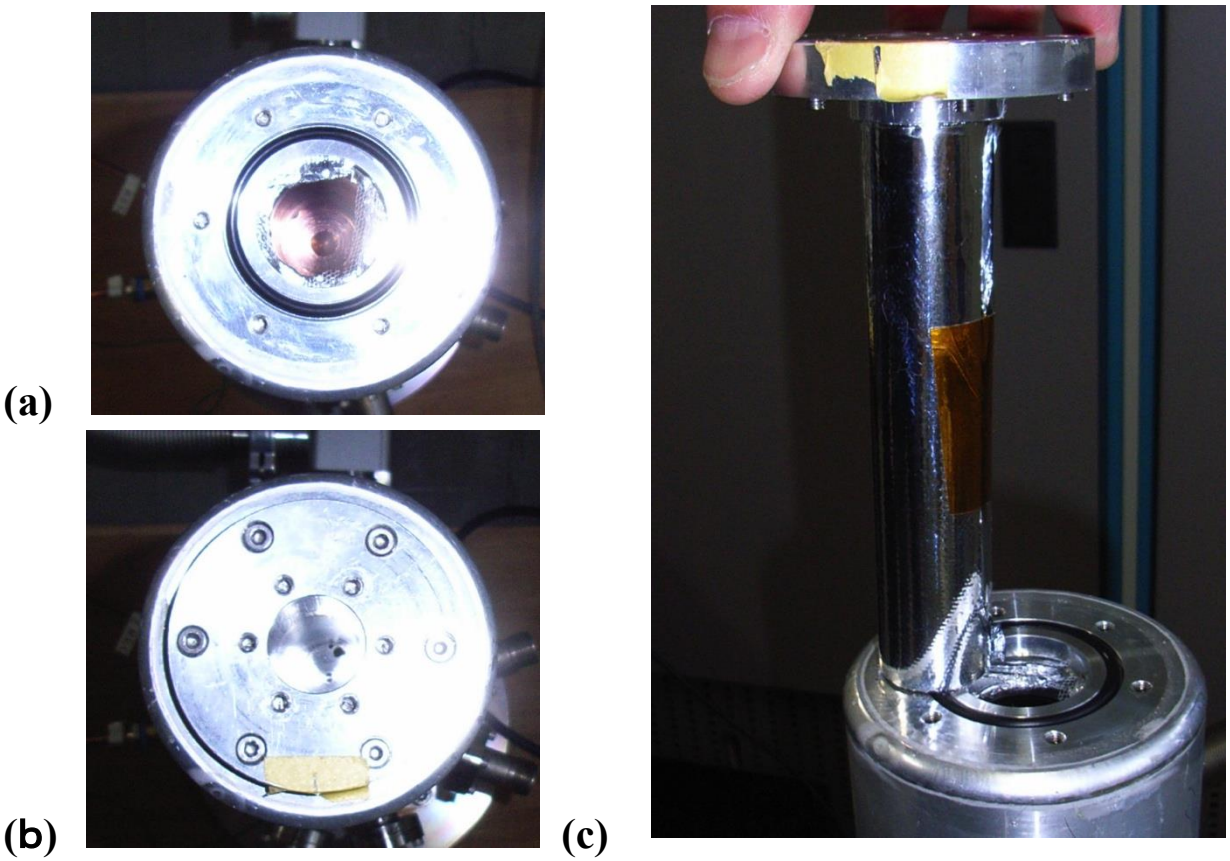


図 2.9 室温ボアのセットアップ写真 (a) 室温ボアの設置前、真空断熱をとるためにスーパーインシュレーションの箔を幾重にも巻きつけた. (b) 室温ボアの設置後、(c) 室温ボアを差し込んだ様子、真空断熱をとるために内部のボアの外径部分にスーパーインシュレーションの箔を幾重にも巻きつけた。

2.3 室温シムコイルと勾配磁場コイル

高分解能 NMR を実現するために、図 2.10 のような室温ボア内部の最外層に、外径 22.5 mm、内径 16 mm の 2 次の補正項まで含んだ合計 8 軸(Z0、Z1、Z2、X、Y、ZX、ZY、X2、Y2)のマトリックスシム(図 2.11 参照)を設置した。

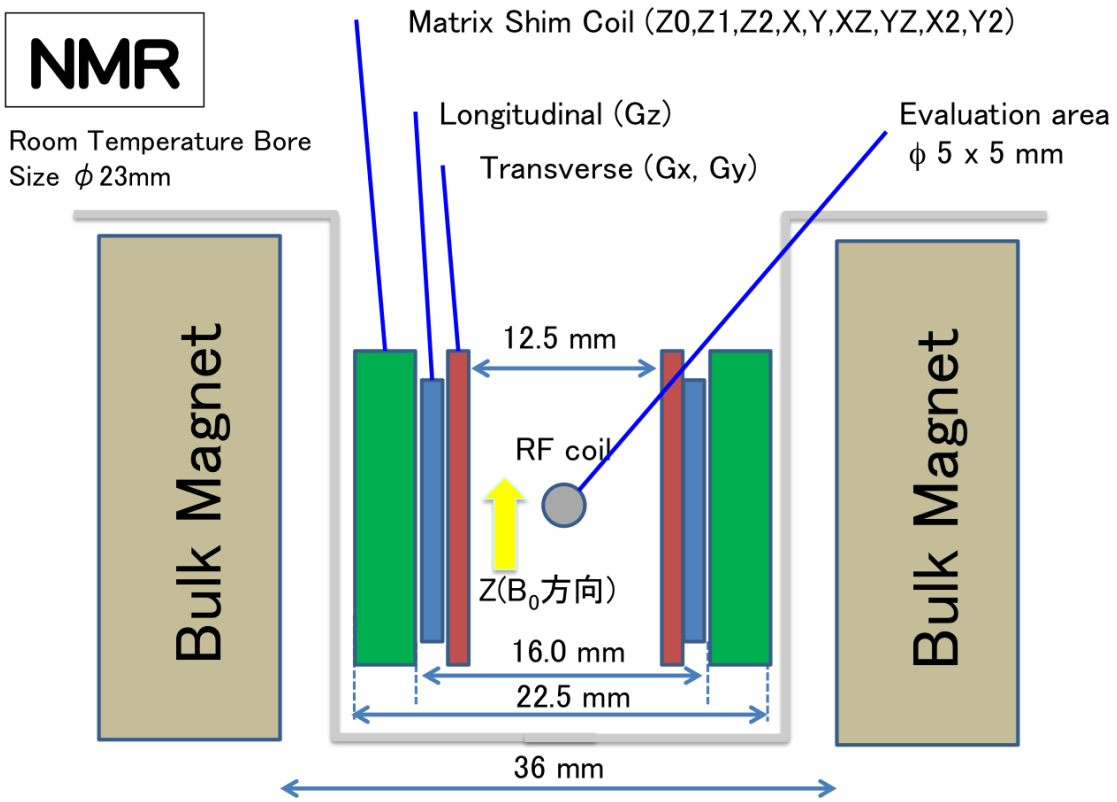
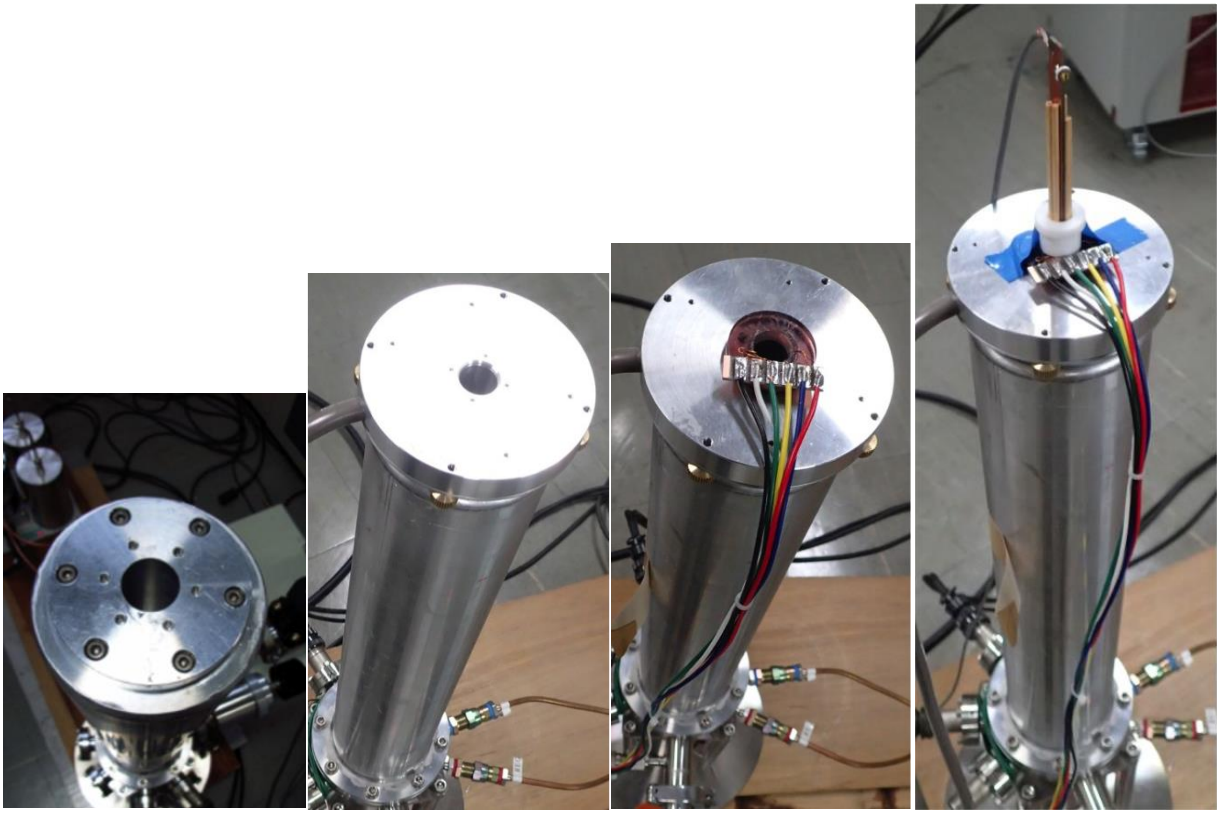


図 2.10 Eu-Ba-Cu-O の内径拡大バルク磁石の室温ボア内部の概略図

図 2.11 左:室温シムコイルと勾配磁場コイルの写真 右:シムコイル部分の拡大写真

図 2.12 はバルク磁石に対して、それぞれのレイヤーを実装し、最終的に NMR 信号取得出来る状態までの写真である。すなわち、バルク磁石の中心に室温シムコイルの中心がくるように設置し、その内側に勾配磁場コイルを設置し、最後に内径 2.3 mm の 3 ターンソレノイド型のプローブに、エタノールを封入した試料管をいれて、その ^{1}H NMR 信号の評価を行った。



a) バルク磁石上部　b) 室温シムコイル設置　c) 勾配磁場コイル設置　d) RF コイル設置

図 2.12 室温シムコイルと勾配磁場コイルを実装した写真

2.4 NMR 計測システム

バルク磁石からの NMR 信号検出は、通常の製品として使われている NMR 分光計(ECX400P, JEOL, Japan)の周波数帯域を 200MHz に改造した装置で測定した。測定手法はシングルパルス法で測定核種は^{1}H、プローブはすべて自作した。図 2.13 に, 静磁場安定性の計測に使用したプローブと試料（シリコンゴム）の写真を示す.

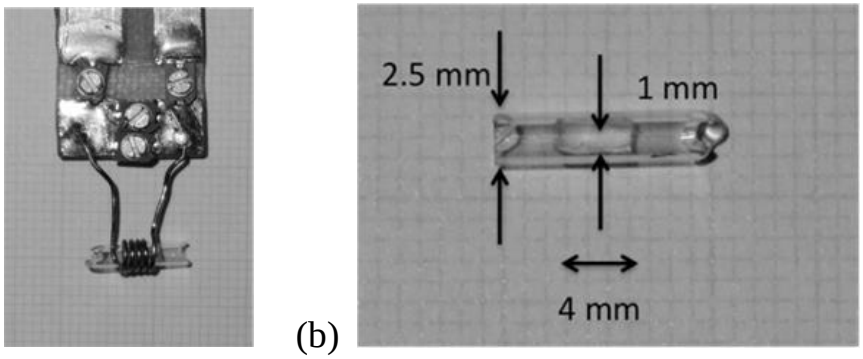


図 2.13 静磁場安定性の計測に使用した NMR プローブ（左）とシリコンゴム試料（右）

2.5 MRI 計測システム

本研究で使用した MRI システムを図 2.14 に示す[72]。また，4.7T での静磁場着磁プロセスを MRI で計測するための，直径 8mm の試料管の入る RF プローブと，均一磁場評価用の直径 8mm 硫酸銅水溶液ファントムを図 2.15 に示す。

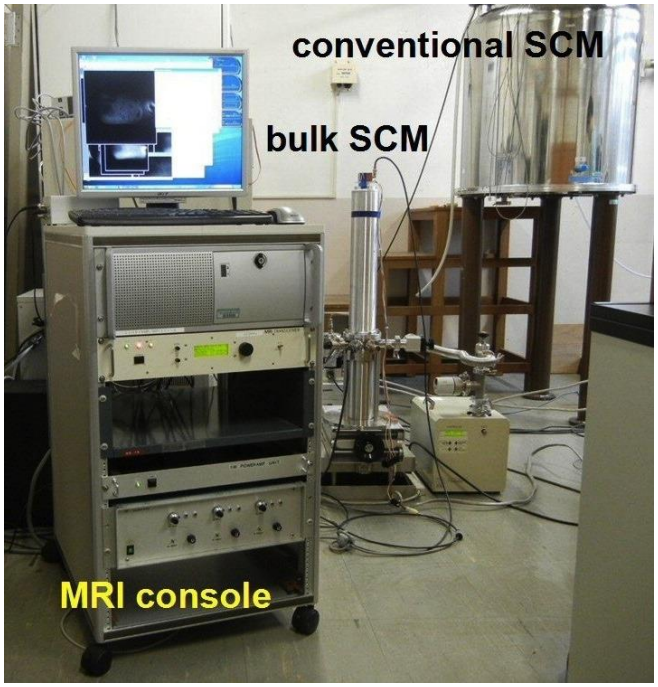


図 2.14　MR microscope の全体像[72]

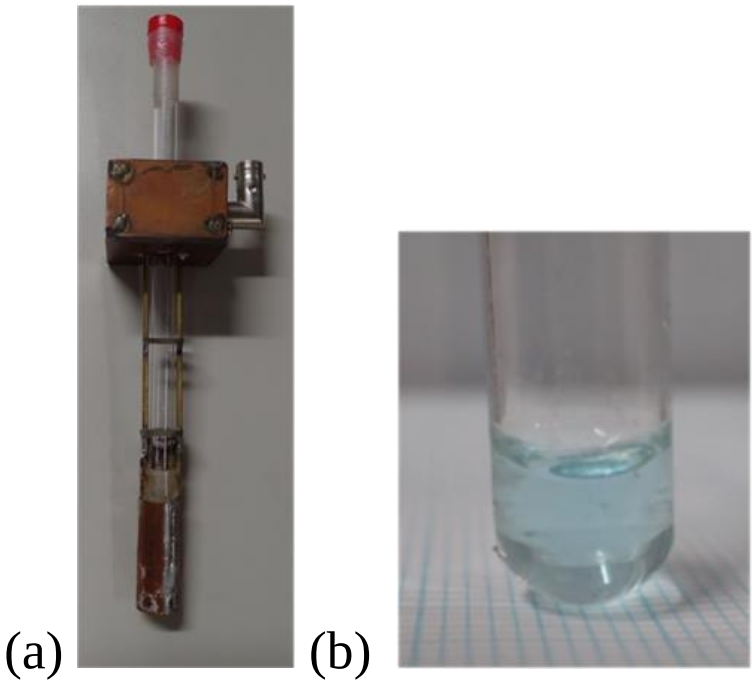


図 2.15　MRI 計測用 202MHz RF プローブ(a)と均一磁場計測用ファントム(b)

第三章　実験方法

3.1 静磁場着磁法

図 3.1 に, 着磁に用いた NMR 超電導磁石に, バルク超電導磁石を挿入している写真と, 着磁後に, それを取り出した時の写真を示す. 着磁方法は, 以下の通りである.

(1)静磁場着磁用ワイドボア超電導磁石（SCM）の磁場中心にバルク超電導磁石の中心が合致するように正確に設置する.

(2)超電導遷移前のバルク超電導体が 100 K の時に、SCM 内部の静磁場を超電導磁石に内蔵されている超電導シミング（SC シム）により、10ppm 以下となるように 3D MRI 計測もしくは NMR 計測で磁場均一度を向上させる.

(3)バルク超電導体の温度を 50 K まで冷却し、バルク超電導体の温度が一定になったことを確認し（NMR 信号の共鳴信号がシフトしなくなることで確認ができる）、外部磁場を 24 mT/min で非常にゆっくりと減少させる.

(4)バルク超電導体の温度制御を停止し、冷凍機の最大出力でバルク超電導体を冷却（~40 K）する.

(5)その後、バルク超電導体の温度が最低温度に到達して十分に時間が立ったのち，超電導磁石より取り出す.

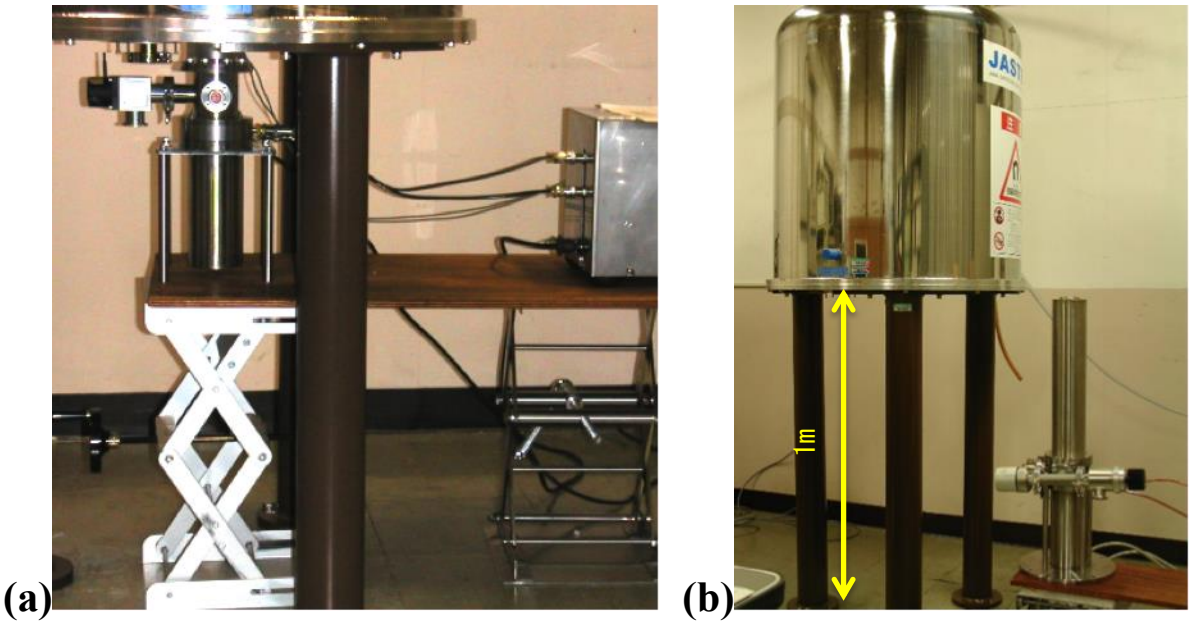


図 3.1　静磁場着磁の様子　バルク磁石を着磁用 SCM にジャッキを使って差し込んでいるところ(a)、取り出したところ(b)、バルク磁石を差し込むため SCM の足は特別に 1m に伸ばした[78]。

3.2 静磁場分布計測

外径 8mm, 内径 6.9mm の NMR 用試料管の中に, 硫酸銅水溶液を入れたファントムを入れ（図 2.15(b)）, 3D スピンエコーシーケンス（TR=70ms, TE=20ms, 画像マトリクス数 64×64×64, 画像視野 12.8mm×12.8mm×12.8mm, 測定時間 4.8 分）を使用して, 静磁場分布を計測した. すなわち, 180° パルスのタイミングを互いに 0.3ms ずらした二つのスピンエコーシーケンスを用い, これらによって得られた 3D 画像間の位相差分布を計算し, この試験管内に設定した, 直径 6mm×長さ 6mm の円柱状の領域の静磁場分布を評価した.

3.3 磁場安定性評価

図 2.13(a)のソレノイド型のプローブに，図 2.13(b)に示す 1 mm 角で長さ 4 mm のシリコンゴムを挿入した．そして、z 軸方向に 1 mm ピッチで測定をし、分解能の一番分解能の優れた場所を探して、その部分で固定し、およそ十日間の共鳴周波数を計測して，静磁場磁場安定性を評価した。

3.4 室温シムによる均一性評価

図 3.2 に示した外径 2.3mm，内径 1.3mm，長さ 10mm のガラス管にエタノールを満たしてエポキシ樹脂で封じ，それに密着したソレノイドコイルで評価を行った.

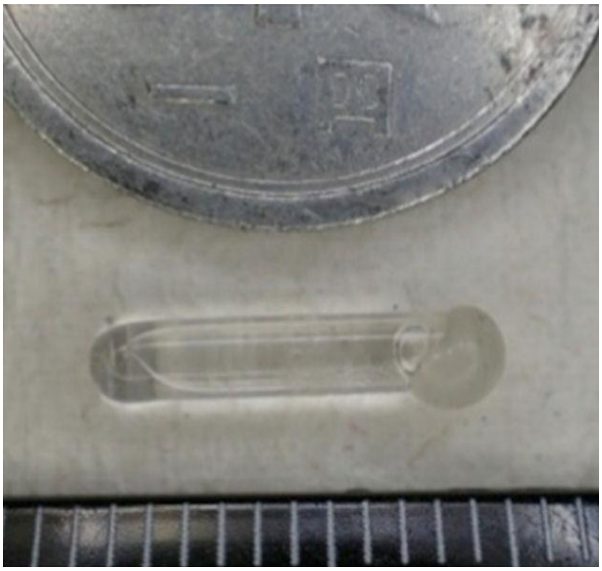


図 3.2 外径 2.3mm，内径 1.3mm，長さ 10mm のガラス管に封入したエチルアルコール

第四章　実験結果

4.1 着磁過程における静磁場分布変化

図 4.1～4.11 に，静磁場着磁過程において計測を行った静磁場分布を示す．図 4.1 から図 4.6 までは，静磁場強度 4.7T における磁場中冷却過程であり，図 4.7 から図 4.13 までは，50K における磁場消磁過程である．それぞれの図において，左はファントムの水平中央断層面，右はファントムの鉛直中央断層面における静磁場分布である．静磁場不均一性は，ファントム内の直径 6mm，長さ 6mm の円柱状の領域で評価した．

これらの図から分かるように，冷却過程では，静磁場不均一性はあまり変化しないが，消磁過程において，大きな不均一性が発生していることが分かる．

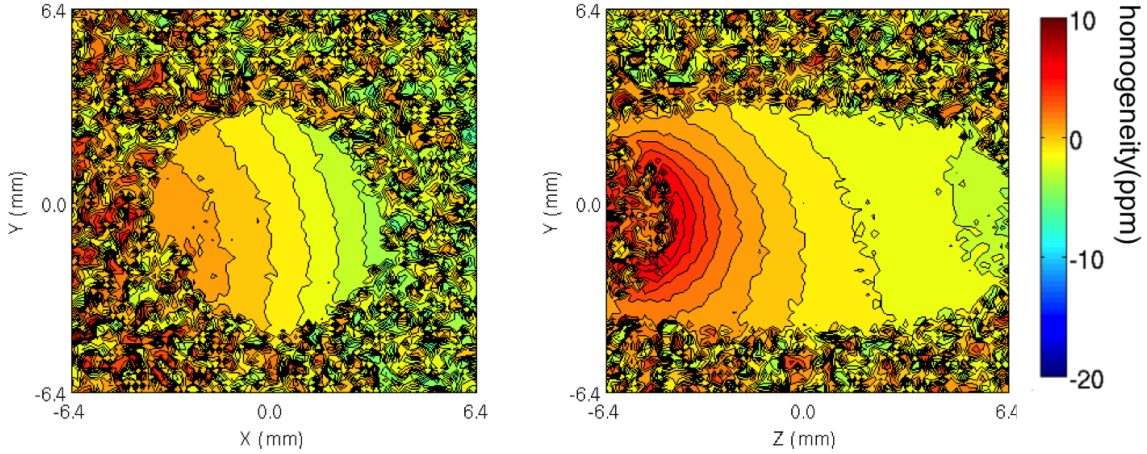


図 4.1　4.7T 静磁場着磁過程の MRI 画像による均一度の変化
100K, 7.2 ppm in Φ6mm × L6mm (ROI)

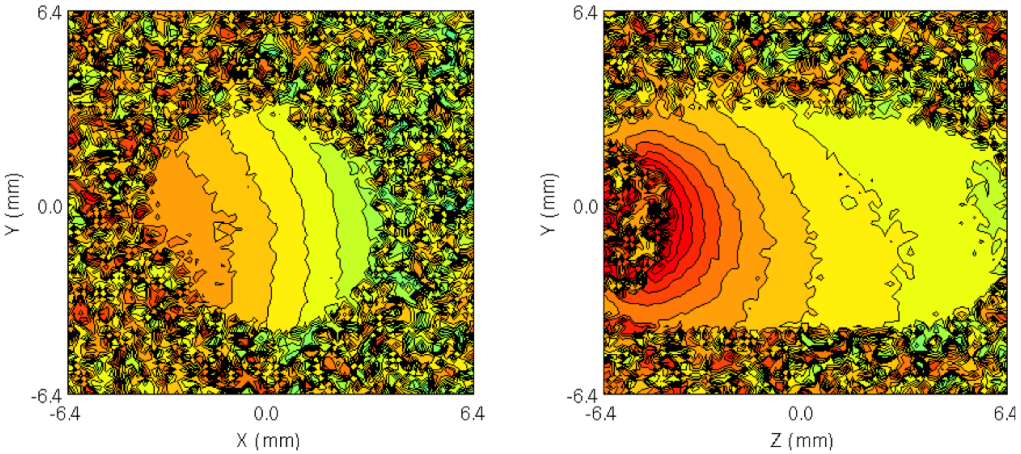


図 4.2　4.7T 静磁場着磁過程の MRI 画像による均一度の変化
92K, 7.1 ppm in Φ6mm × L6mm (ROI)

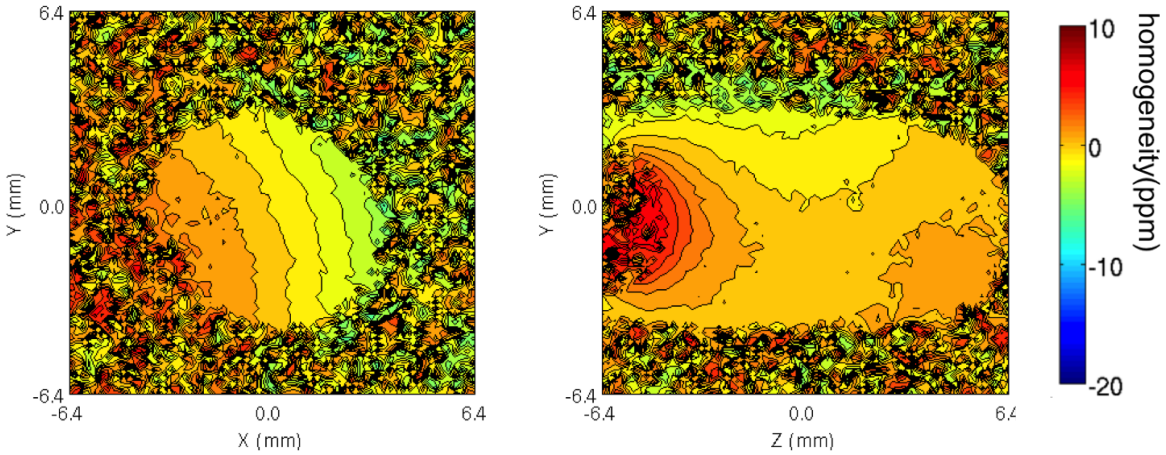


図 4.3 4.7T 静磁場着磁過程の MRI 画像による均一度の変化

84K, 5.8 ppm in Φ6mm × L6mm (ROI)

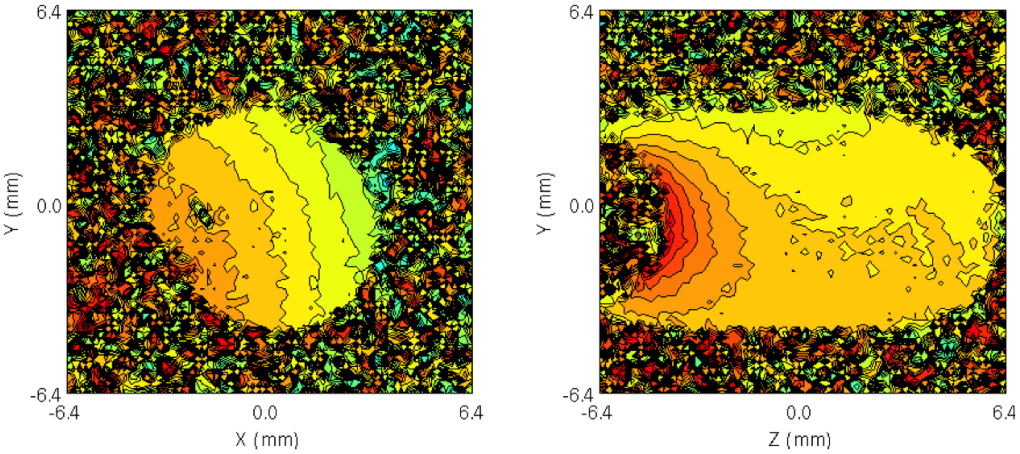


図 4.4 4.7T 静磁場着磁過程の MRI 画像による均一度の変化

70K, 5.1 ppm in Φ6mm × L6mm (ROI)

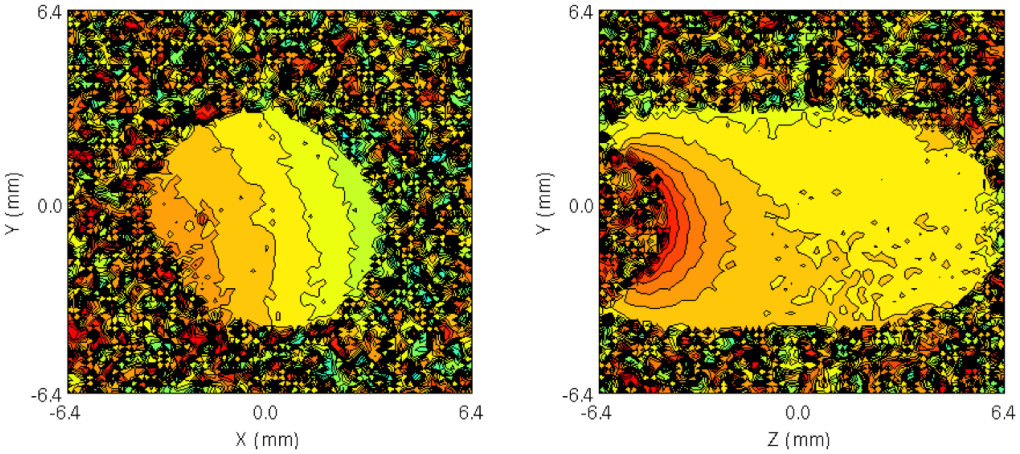


図 4.5 4.7T 静磁場着磁過程の MRI 画像による均一度の変化

60K, 4.6 ppm in Φ6mm × L6mm (ROI)

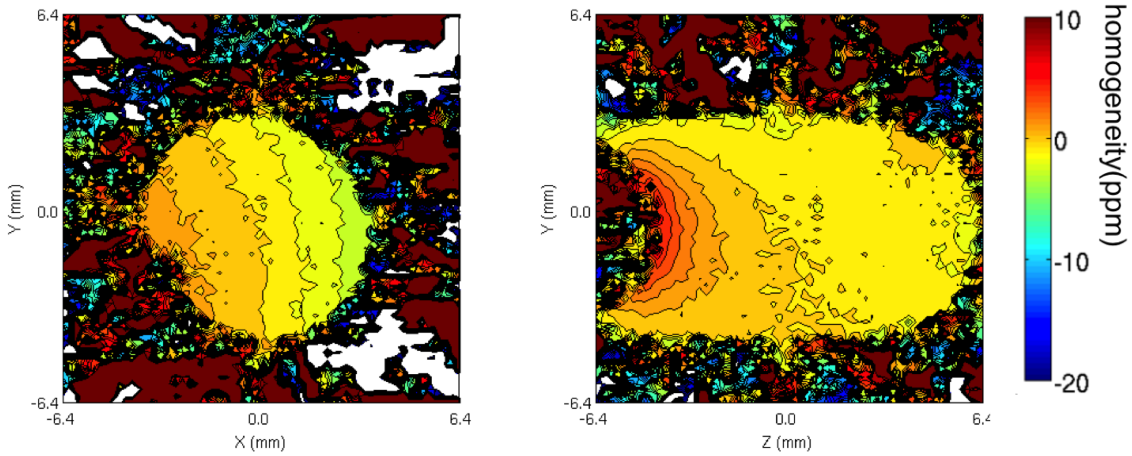


図 4.6 4.7T 静磁場着磁過程の MRI 画像による均一度の変化

50K, 4.5 ppm in Φ6mm × L6mm (ROI) / 4.75T

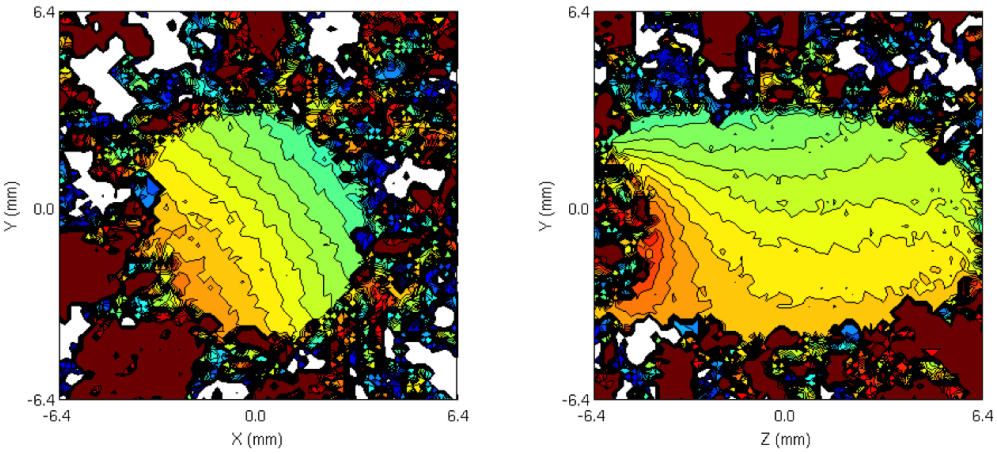


図 4.7 4.7T 静磁場着磁過程の MRI 画像による均一度の変化

4.0T, 12 ppm in Φ6mm × L6mm (ROI)

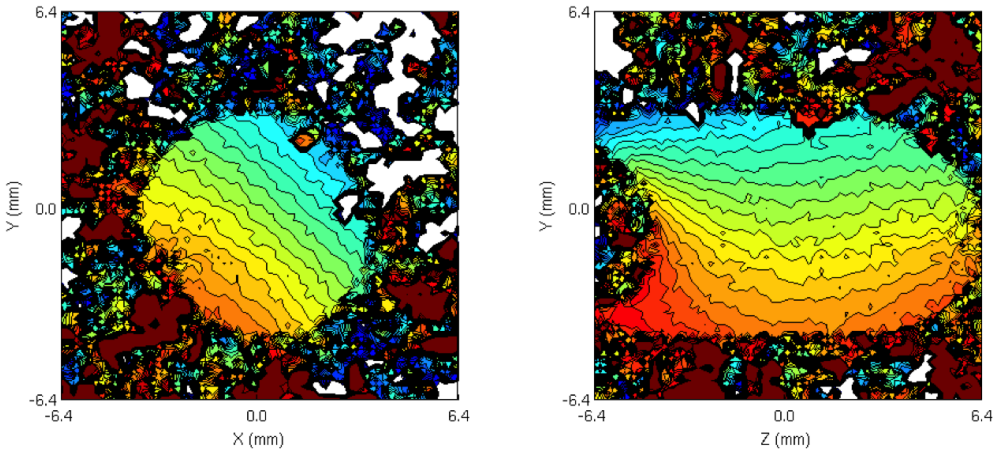


図 4.8 4.7T 静磁場着磁過程の MRI 画像による均一度の変化

3.0T, 15 ppm in Φ6mm × L6mm (ROI)

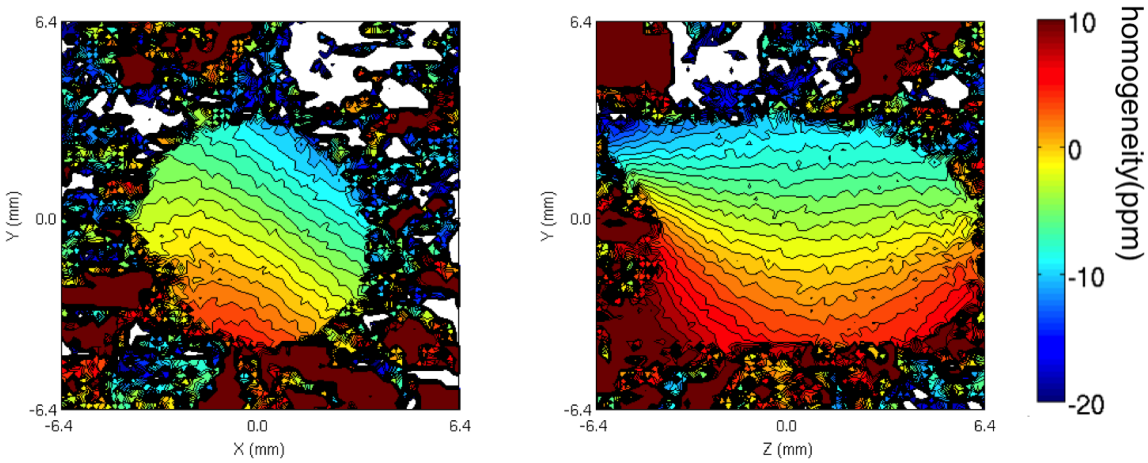


図 4.9　4.7T 静磁場着磁過程の MRI 画像による均一度の変化
2.0T, 20 ppm in Φ6mm × L6mm (ROI)

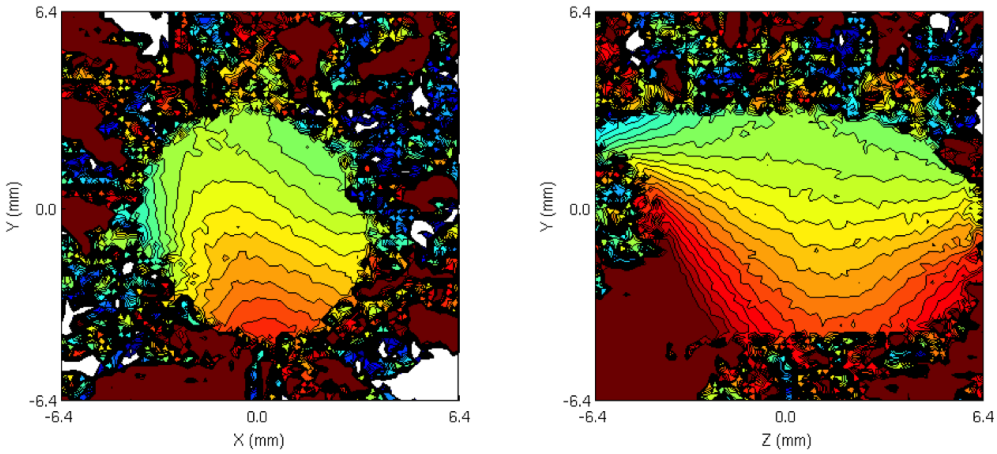


図 4.10　4.7T 静磁場着磁過程の MRI 画像による均一度の変化
1.0T, 21 ppm in Φ6mm × L6mm (ROI)

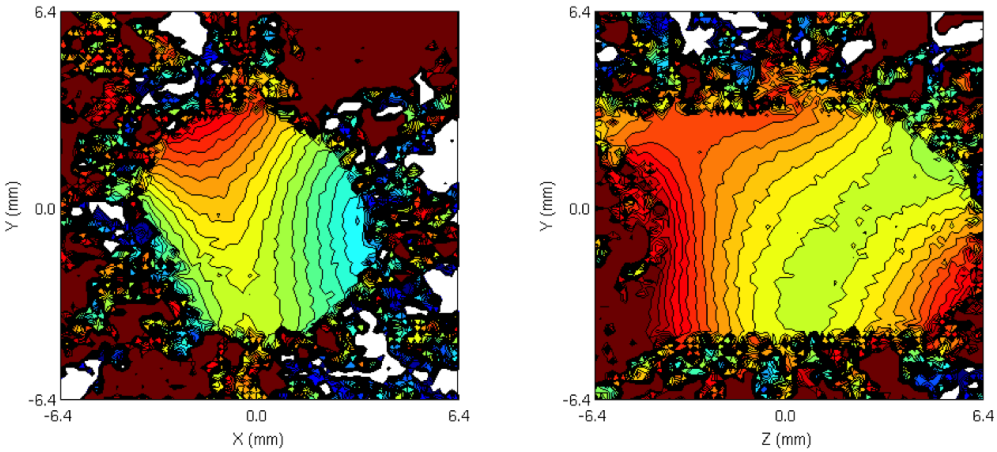


図 4.11　4.7T 静磁場着磁過程の MRI 画像による均一度の変化
0.0T, 28 ppm in Φ6mm × L6mm (ROI)

図 4.1～4.11 に示す静磁場分布の三次元的表示を図 4.12(a)に，中心周波数と不均一性の温度変化を図 4.12(b)に示す．このように，4.7T の磁場中で 100K から 50K へ変化するときに，静磁場不均一性は 7.2ppm から 4.5ppm へとわずかに低下し，共鳴周波数は 202.080MHz から 202.134MHz へと約 54kHz（+264ppm）上昇した．

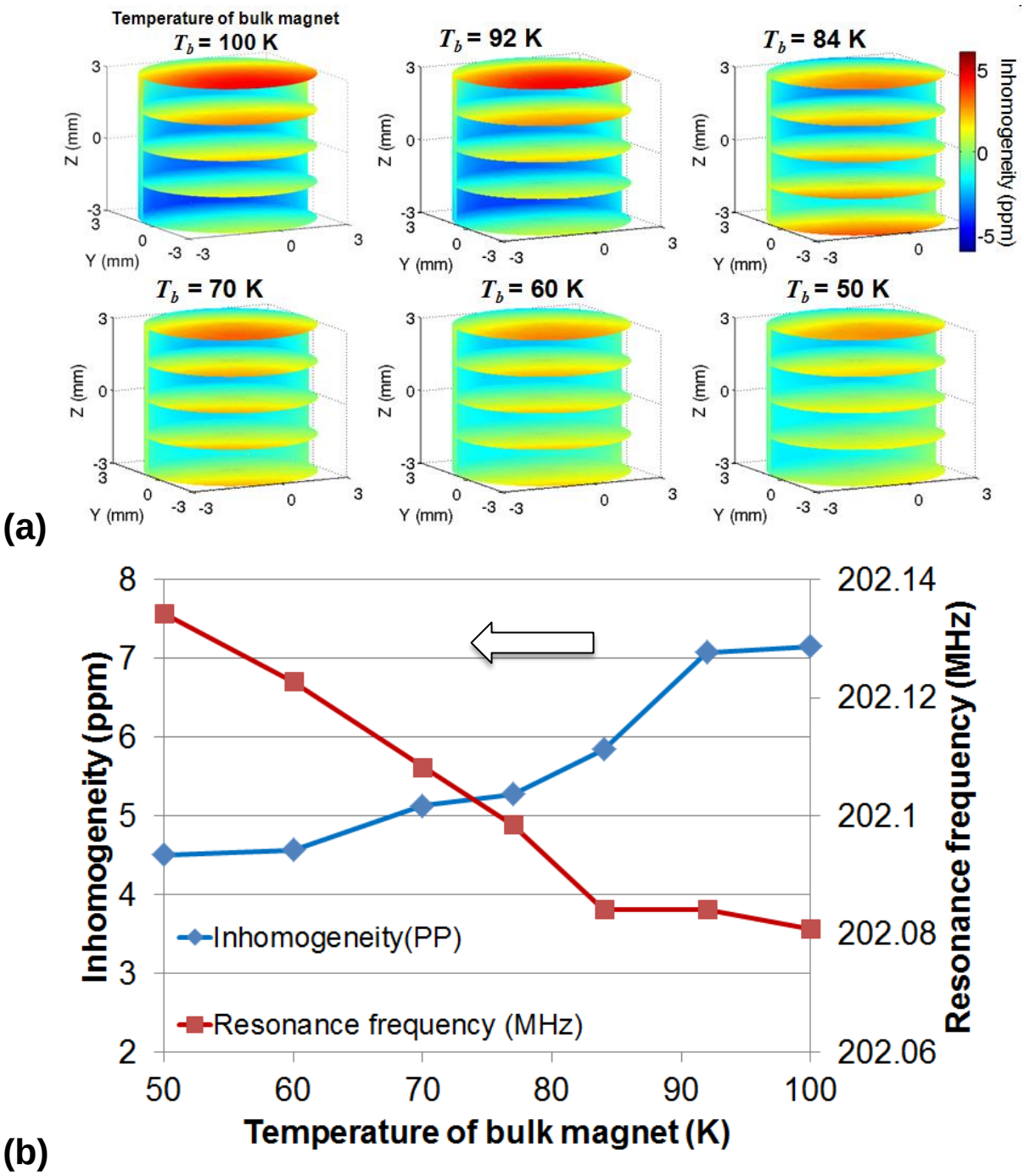
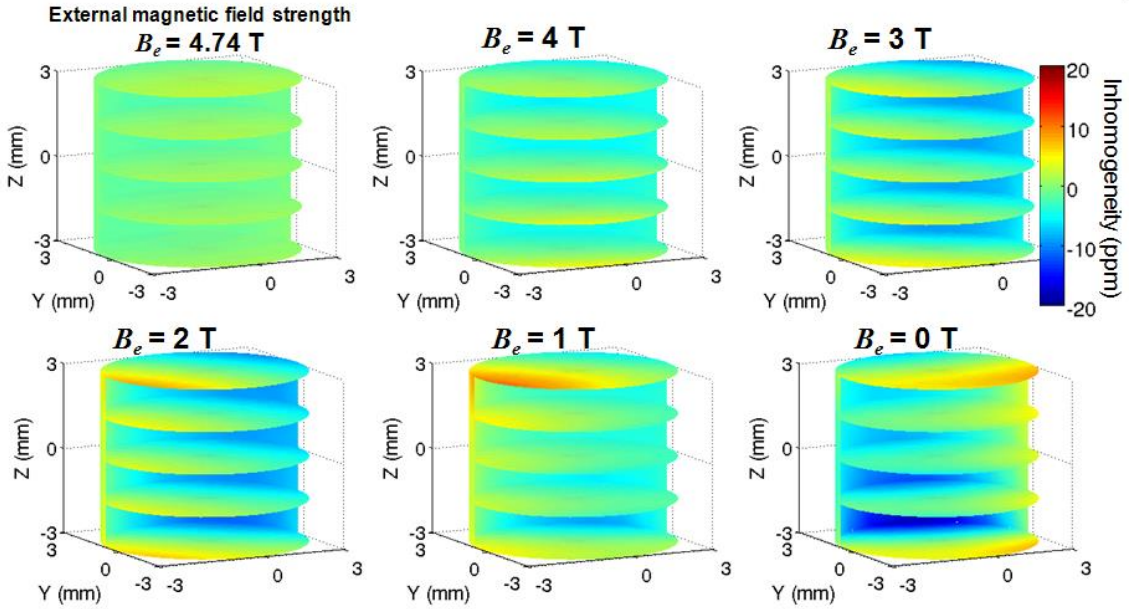
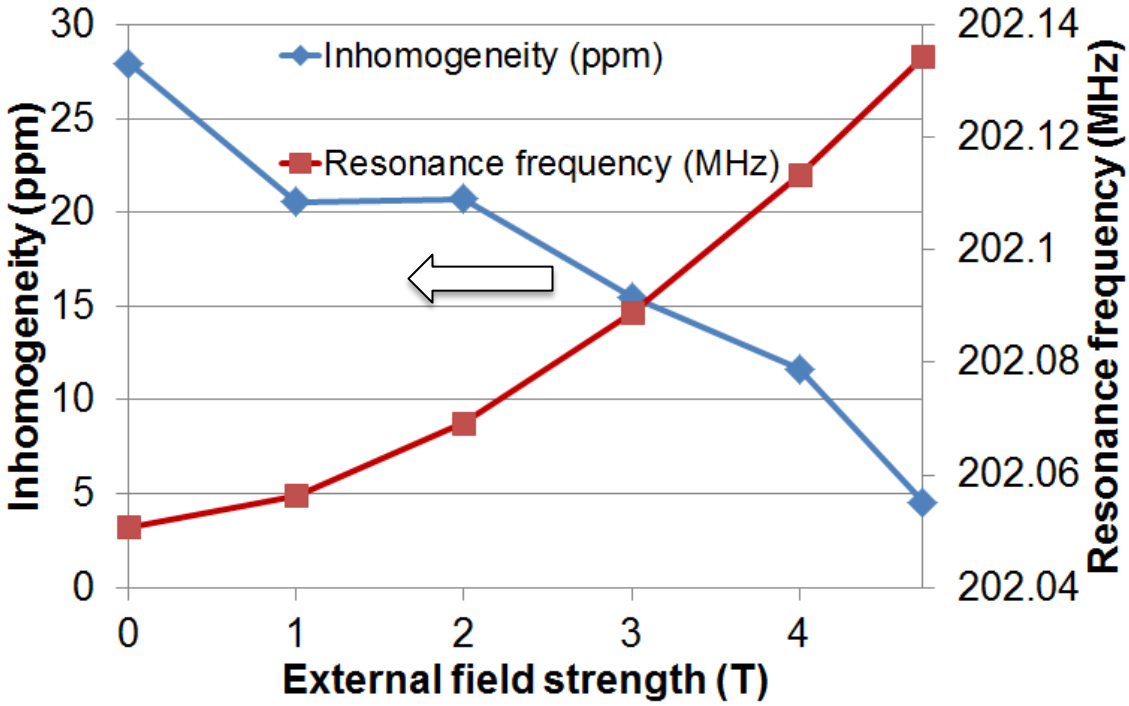


図 4.12　(a)直径 6mm、長さ 6mm の中央円筒領域での 4.74 T 磁場中冷却(100 K から 50 K)過程の均一磁場分布測定 (b) 4.74 T 磁場中冷却(100 K から 50 K)過程の磁場強度と磁場均一度の変化[78]

図 4.7～4.11 に示す静磁場分布の三次元的表示を図 4.13(a)に，中心周波数と不均一性の温度変化を図 4.13(b)に示す．このように，50K において静磁場を 4.7T から 0T へと低下する消磁過程において，静磁場不均一性は 4.5ppm から 27.9ppm へと上昇し，共鳴周波数は 202.134MHz から 202.051MHz へと約 83kHz（–413ppm）低下した．



(a)



(b)

図 4.13　(a)直径 6mm、長さ 6mm の中央円筒領域での減磁(4.74 T から 0 T)過程の均一磁場分布測定　(b) 減磁(4.74 T から 0 T)過程の磁場強度と磁場均一度の変化[78]

4.2 静磁場安定性評価

図 2.13 に示すソレノイド型のプローブに 1 mm 角で長さ 4 mm のシリコンゴムを挿入し、z 軸方向に 1 mm ピッチで測定を行い、分解能の一番分解能の優れた場所を探した（図 4.14）．そして，その部分で固定し、およそ十日間の磁場安定性を評価した結果を図 4.15 に示す。安定性は、0.026 μT/h（0.11Hz/h）となり、高分解能 NMR の磁場安定性として十分な性能を実現した。

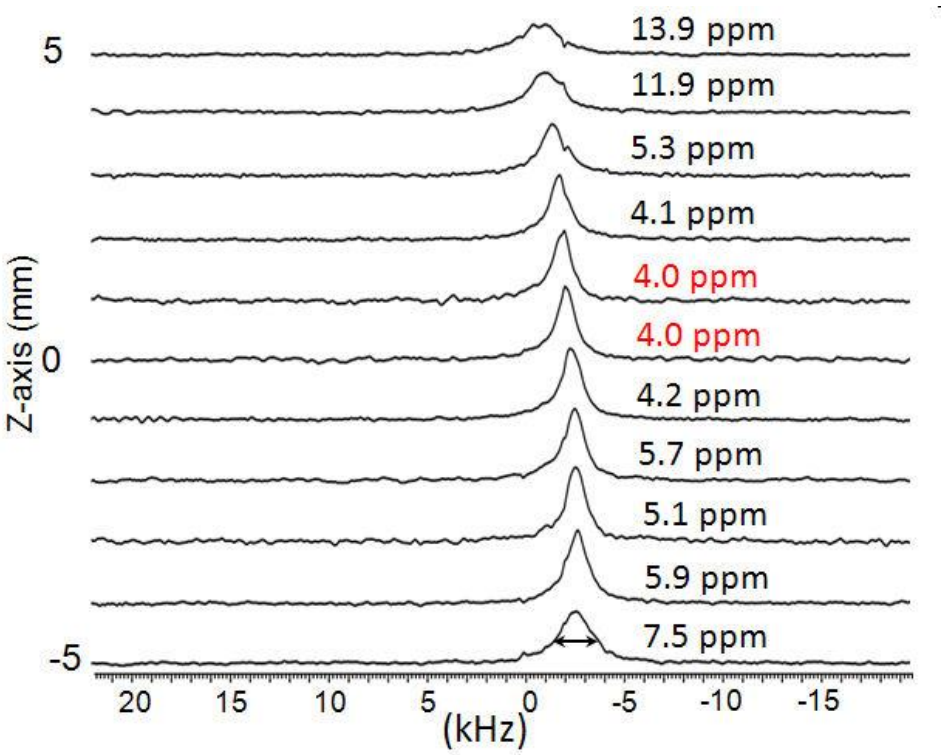


図 4.13　EuBCO の内径拡大バルク磁石の NMR 信号による磁場分布測定

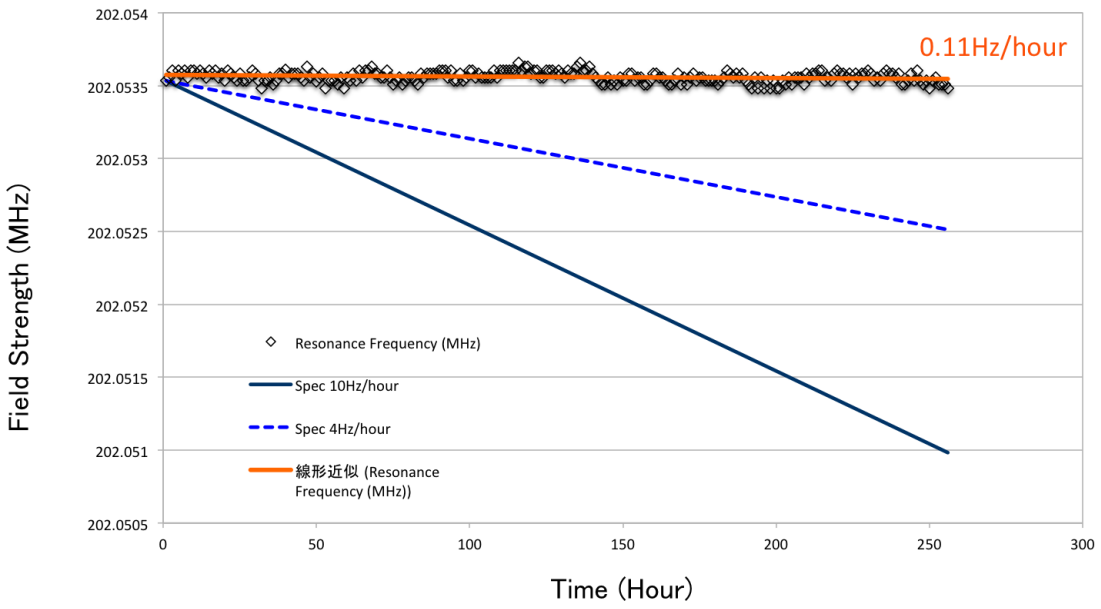


図 4.14　Eu-Ba-Cu-O の内径拡大バルク磁石の NMR 信号による磁場安定性測定

4.3 室温シムによる磁場均一性評価

図 4.15 に結果を示すように、バルク磁石の中心部分における信号の半値幅は 2979 Hz(15 ppm)、勾配磁場コイルによる一次シムの調整で得られた半値幅は 100 Hz(0.5 ppm)であり、化学シフトの分離も可能であった。さらに、上記の室温シムコイルを用いて、21 Hz(0.1 ppm)の半値幅まで調整することが出来た。また、実際に励磁されているバルク磁石の磁場分布の均一性は、その 5 mm 上方が優れていたので、その場所にシムコイルを設置しなおして測定した結果では，半値幅が 10 Hz まで調整でき（図 4.16)、高分解能 NMR である ^{1}H のスピンカップリングを観測することができた。

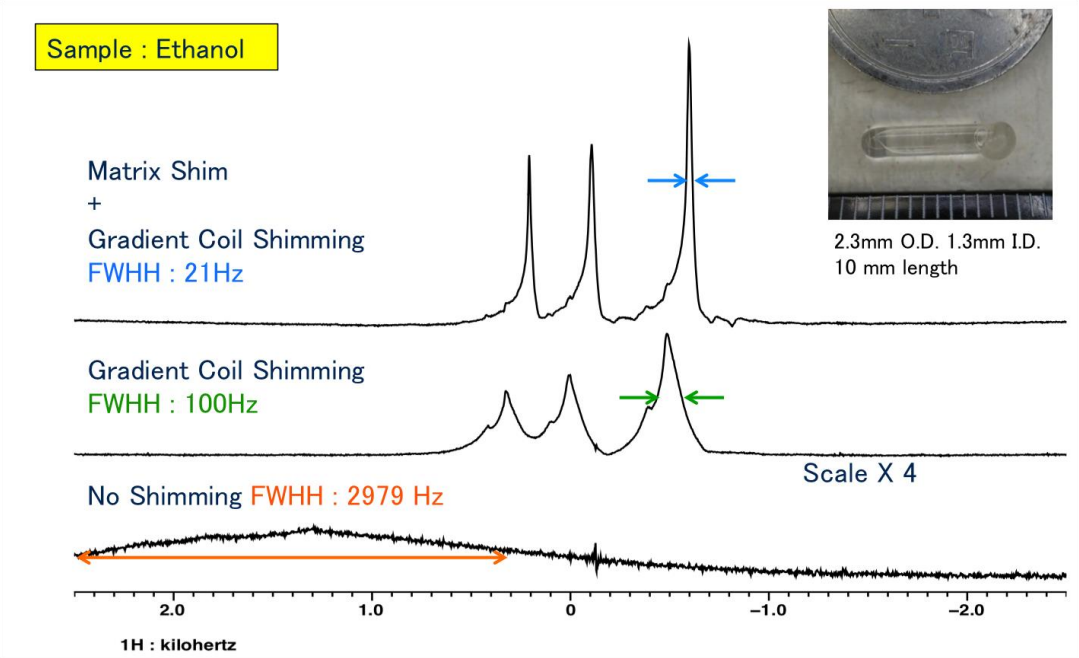


図 4.15　室温シムコイルと勾配磁場コイルで調整した NMR 信号[78]

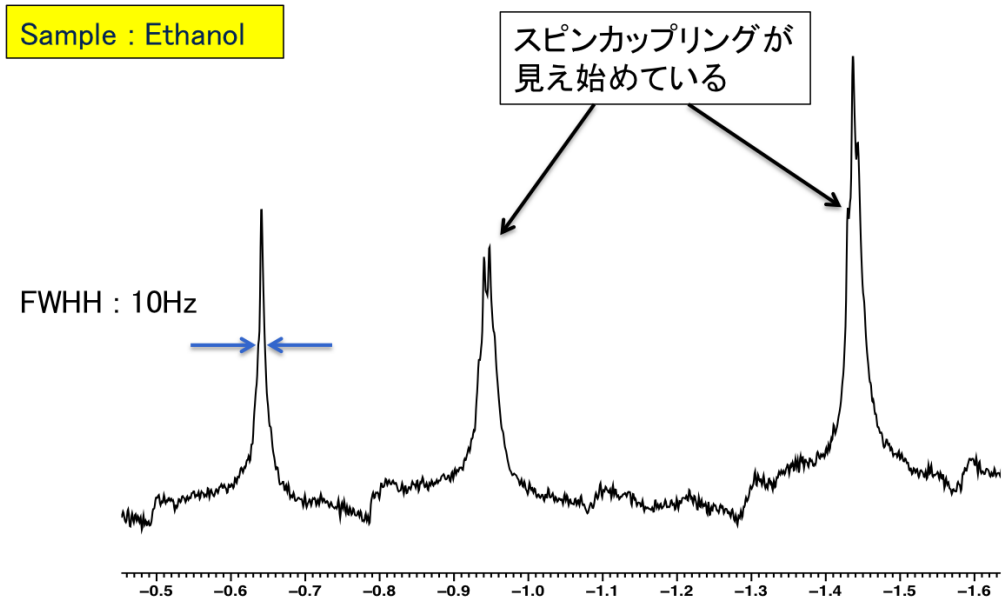


図 4.16　室温シムコイルを 5mm バルク磁石の中心からあげてシム調整したスペクトル

第五章　考察

5.1 着磁過程

4.74T の均一な外部静磁場中におけるバルク超電導磁石の 100K から 50K への冷却過程において，バルク磁石の中の磁場強度は，+264ppm 上昇し，静磁場不均一性は，–2.7ppm と僅かに低下（改善）した．同様な静磁場の上昇は，既に Gd-Ba-Cu-O 系のバルク磁石で経験しており [70]，その NMR 共鳴周波数の変化は実験の度に異なり，+50～+250ppm であった．また，この値は，本研究で使用した Eu-Ba-Cu-O 系における周波数に比べるとやや小さな値である．

これに対し, Gd-Ba-Cu-O 系の相対磁化率は, 50～95K において 1.019～1.012 であり, これは, 今回の研究で使用した Eu-Ba-Cu-O 系の 50～95K における 1.00125 に比べると 1 桁程度大きな値である．よって，冷却過程におけるこの磁場強度の上昇は，希土類化合物が持つ常磁性モーメントによるものではなく，超電導に伴うものと推測される．

よって，この磁場強度の上昇は，臨界温度（93K）以下において，下部臨界磁場 Hc1 が温度の低下と共に上昇することにより，バルク磁石を貫いていた磁束がバルク磁石のボアの中へ押し出されることによるのではないかと思われる．

一方，50K において，外部磁場が 4.74T から 0T へと減少するバルク磁石の消磁過程では，静磁場強度は–413ppm と低下し, 静磁場不均一性は, +23.4ppm と増加した. これらの実験結果は, 外部磁場が減少するに従い，バルク磁石の中を貫く磁束を一定にするような超電導電流がバルク磁石の中に誘導されることを示している．ただし，この現象は，さまざまな原因による影響を受け，静磁場強度の低下や，静磁場均一性の低下が起こるものと思われる．特に，均一性を低下させる原因としては，バルク磁石内のマイクロクラックや，温度分布の不均一性，結晶そのものの不均一性など，さまざまなものが考えられる．

5.2 静磁場安定性

図 4.14 に示すように，本研究で開発したバルク超電導磁石の静磁場の安定性は，–0.11Hz/h であった. これは, 低温超電導線（NbTi）を用いた高分解能 NMR 用超電導磁石（400MHz, 54mm ボア，JASTEC 製）の時間的安定性の仕様（4Hz/h 以下：保証値）に比べると，1 桁程度小さな値である．よって，高分解能 NMR 用としては，十分な値である．

5.3 静磁場均一性

図 4.15 に示すように，直径 13mm，長さ 10mm の領域における NMR 信号の半値幅は，シムなしの時に約 3000Hz，一次シムのみを印加した場合には約 100Hz，二次シムを入れた場合に約 20Hz となった．高分解能 NMR には，周波数分解能として数 Hz もしくは 0.01ppm が必要と言われているため，現状では，やや不足している．よって，これ以上の分解能の実現には，サンプルスピニング技術や，磁化率を適合させた RF コイルの採用が望まれる．これに関しては，補遺において検討を行った．

第六章　結語

超電導バルク体を用いた高分解能 NMR 分析、および MRI 撮像を可能とする無冷媒小型磁石を開発した。このような小さく、しかも溶かし固めたようなバルク超電導体で NMR や MRI の観測できる均一度をもった磁石は常識では実現不可能と考えるだろう。しかし、パルス着磁でのバルク表面の磁場分布でなく、従来の SCM と同様の中心軸に穴をあけてその内部に均一磁場空間を作ること、また、静磁場着磁に NMR や MRI が可能な超電導磁石(NMR 用のワイドボア磁石)を用いるという着想で、最初に NMR の信号を観測し、バルク体の大型化や磁化率の異なる新しいバルク体を開発することで、均一性を向上させてバルク磁石に再構築するという手法を生み出した。これは、現在広く使われている金属超電導線材を用いた超電導磁石と比較して、非常にコンパクトで、かつ無冷媒の小型冷凍機からなる魅力ある磁石となった。

この磁石に対して、今回、磁場均一度評価に MRI を用いた空間磁場分布計測を取り入れた結果、新しい磁石のデザインの着想が得られ、より実用化に近い磁場均一性を得ることができた。残念ながらスピニングサイドバンドの問題が残っているが、解決はできるだろう。この磁石が目標通り 200 MHz の高分解能 NMR 用磁石として、実現できる日は近い。では、この先の開発はどうなるか、現時点での著者の考えは、磁場強度は 4.7 T（200 MHz）では、現在の NMR 装置としては低いので、最低 9.4 T（400 MHz）の実現が求められる。そのためには着磁時にかかるバルクへの電磁応力に対する機械強度が問題となる。これには、最近バルクの着磁で最高記録を更新した Durrell たちの報告[79]にあるバルクの外径 24.15mm に合わせたステンレスリング 24 mm を 300℃に熱して熱膨張した状態で焼き嵌めることで着磁時の応力に対抗することで 17.6 T が着磁できたことが参考になるだろう。さらに、均一度に関しては、バルクの内径部分に円筒を差し込み、高温超電導線材をその円筒に巻き付ける方法で、バルクが c 軸配向している方向に対して垂直な向きに高温超電導テープ材を配置し、今までバルクの異方性による、有効に磁場を捉えられていない径方向の磁場成分もテープ材によって捕捉するというアイデアをシミュレーション[80]することで磁場均一性が向上するという結果を得ており、これらを総合すれば 4.7 T 以上の磁場でも均一な着磁が可能となり、400 MHz は可能とみている。また、初期の実験ではうまくいかなかったが、シングルサイドの NMR[81]や対向型[82]の応用でも均一磁場を発生できる可能性はある。また、MRI という意味では、Tamada が示したテーラメイドのシングルシム[83]によるバルク磁石内部の均一領域を拡張する報告は、より大きな口径のバルク磁石でのマイクロイメージング MRI へのアプローチも考えられる。また、我々の最初のバルク磁石の論文が発表される前後で、バルク[84]や薄膜[85]を積層してコンパクトな NMR 用磁石を作製する方法が提案されている。また、均一性をあまり必要としない緩和時間測定を目的としたバルク磁石の提案[86]もされている。着磁という発想を離れると、ゼロ磁場着磁の原理を用い、バルク内部に円錐状の穴を開け、そのバルクを T_c 以下に冷却し、超電導状態に遷移した後に外部磁場を与えることで、バルク内部には磁場が侵入できないため、円錐の広い部分の磁束が円錐にそって密度をあげられる磁場レンズも Kiyoshi らによって提案[87]されている。これを使って NMR が可能な均一磁場が出来れば、従来の超電導磁石とバルクを使った強磁場磁石ができる可能性がでてくる。このようにバルクは、様々な可能性を秘めている。多くの研究

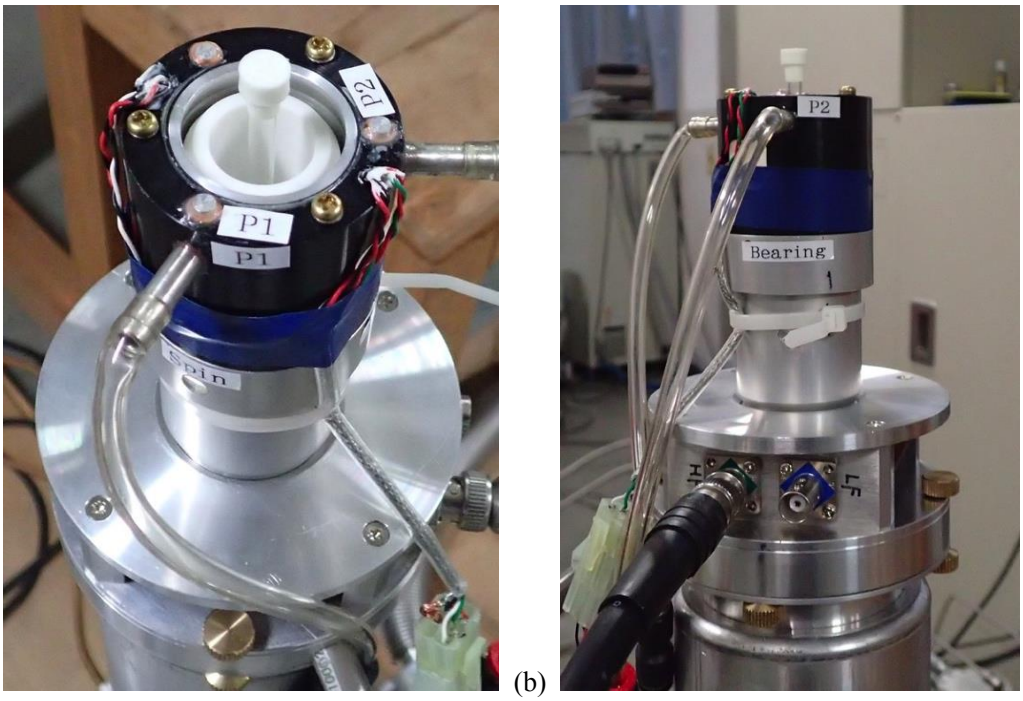
者によってこれらが研究、開発されてゆくことを期待する。そして、著者本人も、この応用範囲を広げるための一翼を担い続けてゆきたい。

補遺　高分解能 NMR のための開発

最終的な高分解能 NMR を得るためには、軸周りの試料回転装置と重水素核の信号を用いたシムとロックのシステムが必要となる。以下に，現時点における達成状況を記載する.

A.1 試料回転

最後に第二章で開発したバルク磁石に対して試料回転装置を加えた。202.088MHz に合わせて作られた鞍型の検出コイルのプローブに JEOL のスピナー互換のスピニングシステムも構築した（図 A.1)。



(a) (b)

図 A.1　高分解能 NMR 用のプローブヘッド 斜め上からの写真(a)、横からの写真(b)

これにより基本的に市販の装置と互換の検出系となったので、エチルアルコールを用いてシム調整を実施した。結果を図 A.2 に示す。30 Hz のスピニングでシングルパルス測定でピークの先鋭化が起こり、スピニングサイドバンドが観測できることを確認した。十分に時間をかけて調整することでサイドバンドを低減し、スピンカップリングまで観測できる高分解能 NMR を実現できた。ただし、径方向の磁場均一度がまだ十分でなく、シミングによってもスピニングサイドバンドを消去できていない。

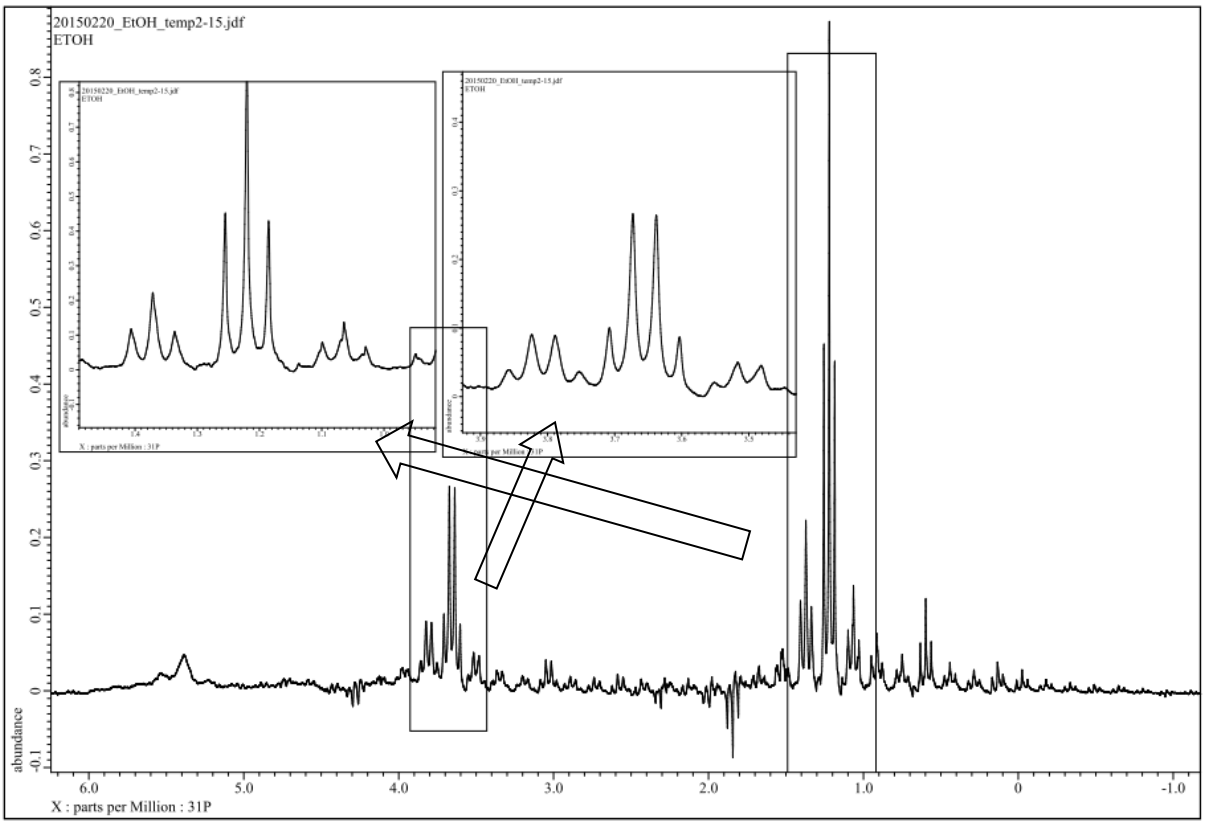


図 A.2 エチルアルコールの ^{1}H NMR スペクトル　φ4mm の試料間で試料回転 30Hz でシングルパルス測定、パルス幅 10μsec.、1 回積算で測定。高分解能 NMR の溶液の測定で必要とされるスピンカップリングが観測されている。ただし、径方向の磁場均一度が回転による平均化でも消去出来ずスピニングサイドバンドとして観測される。

A.2 磁場ロック

Eu-Ba-Cu-O バルクを用いた磁石では、すべての NMR 観測はシングルパルス法の 1 回積算で、重水素溶媒に溶解させることもなく観測してきた。実際の高分解能 NMR の NMR 測定では、観測対象の試料の量も制限されるため測定の積算が必須となり、重水素溶媒の溶媒信号を基準に磁場ロックを行って、観測磁場を固定しながら測定する。本研究でも磁場ロックが可能となったので、積算による分解能の低減が発生しないかを観測した。結果を図 A.3 に示す。エチルアルコールの OH ピークが溶媒効果によって CH2 ピークの位置までシフトして入りことが分かる。これが、溶液 NMR のエチルアルコールの測定結果で上が 16 回積算時、下は 1 回積算時である。ピークが少しなまってしまうが、磁場ロックによって分解能を保ったまま、積算も可能となった。

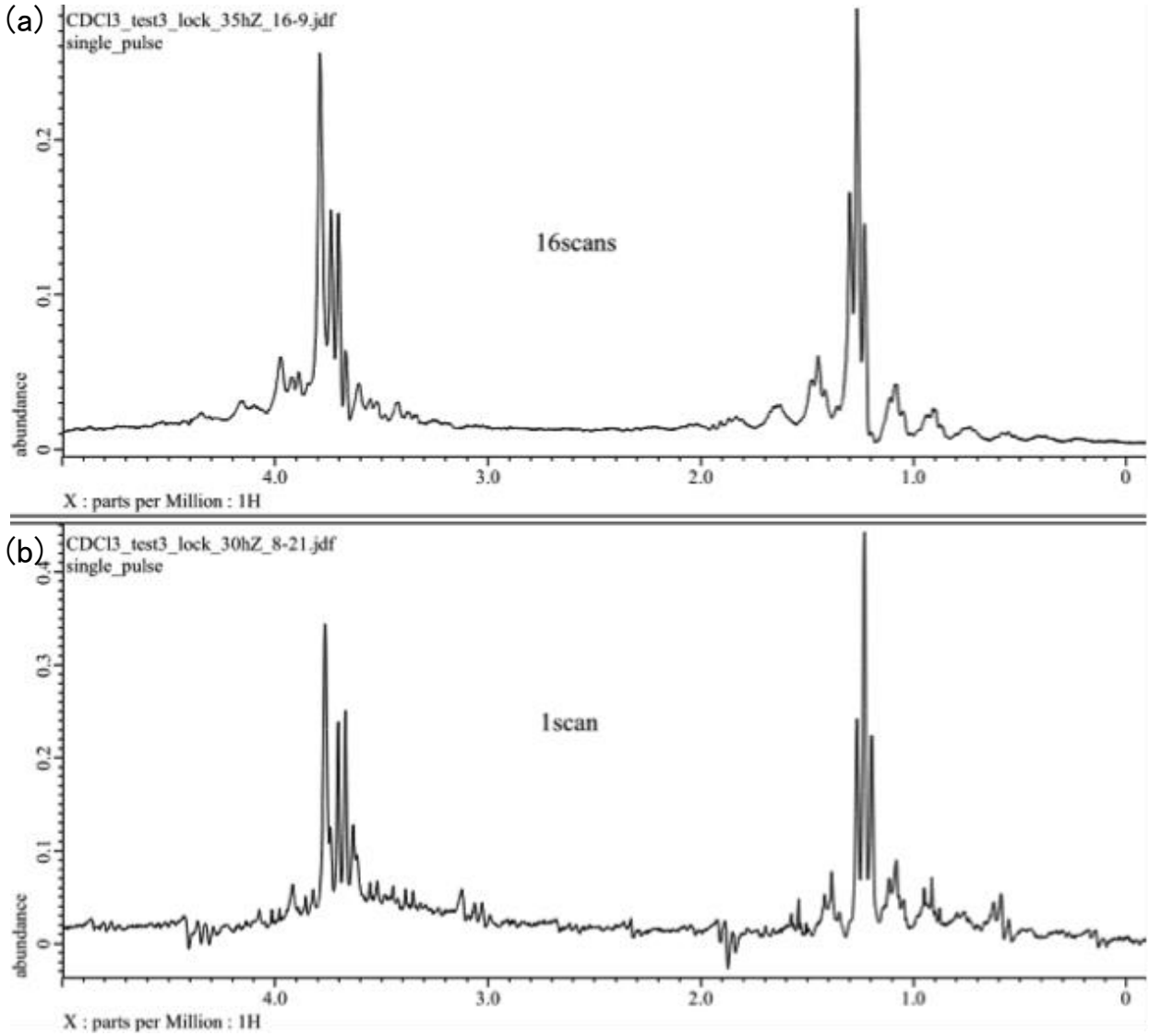


図 A.3 エチルアルコールの 1H NMR スペクトル　φ4mm の試料間で試料回転 30Hz でシングルパルス測定、パルス幅 10μsec.、(a) 16 回積算で測定、(b) 1 回積算で測定。

謝辞

最初に、このような機会を与え、指導していただいた指導教員の巨瀬勝美先生に感謝いたします。研究の転換期に MRI という磁場均一空間の評価ツールを最高のタイミングで与えてくださり、懇切丁寧な指導を頂きました。誰もが達成できないと考えていたバルク磁石での NMR 計測への道を切り開くばかりでなく、MRI においても素晴らしい画像を得ることができたのは、この協力関係以外ではありえなかった僥倖と感謝しています。次に、巨瀬研の同級生であった玉田大輝博士にも感謝します。彼の参加なしでは、バルク磁石の着磁過程の詳細な検討と最適化は実現しなかったと思います。彼の独創性に、この 3 年間助けられてきました。

理研に入所以来のテーマとして、時には進み、時には立ち止まりつつも粘り強く開発を続けた結果、このテーマでの最初のゴールに近づきつつあります。この機会に今までの総括を含めて開発の外観を見直すことが出来たことで、あたらなテーマと改良点を明確に出来たと感じています。足かけ 20 年弱のこの期間には大変たくさんの人々から支援を受けました。研究のきっかけをくれた当時の上司の鵜澤洵博士、イムラ材料開発研究所の岡徹雄博士（当時）、その後の発展に協力してくれた伊藤佳孝博士、吉川雅章氏、柳陽介氏にも感謝いたします。また、実用化を念頭とした開発として参加していただいた JEOL RESONANCE の内海博明氏をはじめとする本当にたくさんの方々にも支援を頂きました。

また、このような挑戦的課題に取り組むことを支援していただいた理化学研究所の理事長ファンド、産業界連携制度、さらに NEDO のナノテクプロジェクト、現在も進行している JST/AMED の先端計測分析技術・機器開発プログラムにも感謝いたします。

自由な裁量で開発を進めることを支援していただいた上司である越野広雪ユニットリーダと分子構造解析ユニットメンバーにもこの場を借りて厚く感謝の意を評したいと思います。

最後に、これらの研究開発生活を支えてくれた大切な家族、妻の直美と、娘の晴奈に感謝します。彼女達の支えがあって、これまでの開発を続けることが出来ました。また、両親にも深く感謝しています。

まずは、200 MHz 高分解能 NMR の完成、そして、新たな開発のため、まだまだ実験、研究に邁進してまいりますので、変わらずのご支援をお願いして締めくくりと致します。

参考文献

1. J.G. Bednorz and K. A. Müller, "Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System", *Physik B* **B64** (1986) 189.
2. M.K. Wu, J.R. Ashburn, CJ. Torng, et al. "Superconductivity at 93-K in a new Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at ambient Pressure", *Physical Review Letters*, **58** (1987) 908-910.
3. M. Kimura, M. Tanaka, H. Horiuchi, et al. "A New Domain-Structure in YBa2Cu3O7-x Prepared by The Quench and Melt Growth (QMG) Process", *Physica C*, **174** (1991) 63 272.
4. Y. Tomita, M. Murakami, "High-Temperature superconductor bulk magnets that can trap magnetic fields of over 17 Tesla at 29K" *Nature* **421** (2003) 517-520.
5. 村上雅人:「バルク超電導磁石の誕生 -Nature 誌への掲載-」,超電導 Web21, 2 月号 (2003) 10-12.
6. Y. Itoh, Y. Yanagi, M. Yoshikawa, T. Oka, S. Harada, T. Sakakibara, Y. Yamada and U. Mizutani, "High Temperature Superconducting Motor Using Y-Ba-Cu-O Bulk Magnet", *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) 5574.
7. *D. Zhou, et al., "An overview of rotating machine systems with high-temperature bulk superconductors", Superconductor Science and Technology. 25 (2012) 103001.*
8. K. Yokoyama, T. Oka, H. Okada, Y. Fujine, A. Chiba and K. Noto, " Solid-liquid magnetic separation using bulk superconducting magnets", *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **13** (2003), p. 1592.
9. N. Saho, K. Matsuda, N. Nishijima, "Palm-size miniature superconducting bulk magnet", **52** *CRYYOGENICS* (2012) 604-608.
10. S. Nishijima, F. Mishima, Y. Tabata, H. Iseki, Y. Muragaki, A. Sasaki, "Research and Development of Magnetic Drug Delivery System Using Bulk High Temperature Superconducting Magnet", *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **19** (2009) 2257-2260.
11. 広島大学 HP "世界初！磁力で自己骨髄幹細胞をひざ軟骨の欠損部に誘導" http://www.hiroshima-u.ac.jp/news/show/id/22258
12. 古河電工 HP "超電導フライホイール蓄電システム実証機が完成" https://www.furukawa.co.jp/what/2015/kenkai_150415.htm
13. U. Mizutani, H. Ikuta, T. Hosokawa, et al. "Applications of superconducting permanent magnets driven by static and pulsed fields.", *Superconductor Science & Technology* **13** (2000) (6) 836–840.
14. D. van Delft, P. Kes, "The Discovery of Superconductivity", *Phys. Today* **63** (2010) 38–43.
15. Onnes HK., "The Superconductivity of Mercury," *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden* **122** (1911) 122-124.
16. **American Physical Society Sites "**The First Superconducting Magnet**"** **http://www.physicscentral.com/explore/pictures/supercoil.cfm**
17. W. Meissner, R. Ocsenfeld, "Short initial announcements." *NATURWISSENSCHAFTEN* **21** (1933) 787-788.

18. F. London, H. London, “The Electromagnetic Equations of the Supraconductor” *PROCEEDINGS OF THE ROYAL SOCIETY OF LONDON SERIES A-MATHEMATICAL AND PHYSICAL SCIENCES* **149** (1935) A866 0071-0088.
19. J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, “Theory of Superconductivity” *Physical Review* **108** (1957) 5 1175-1204.
20. G.F. Hardy, J.K. Hulm, “Superconducting Silicides and Germanides”, *Phys. Rev.* **89** (1953) 884.
21. A.A. Abrikosov, “On the Magnetic Properties of Superconductors of the Second Group”, *Soviet Physics* **5** (1957) 6 1174-1183.
22. M. Sakata, Y. Nakamoto, K. Shimizu, T. Matsuoka, and Y. Ohishi, “Superconducting state of Ca-VII below a critical temperature of 29 K at a pressure of 216 GPa” *Physical Review B, Rapid Communications*, **83**, (2011), 220512(R).
23. G. Aschemann, E. Friederich, E. Justi, J. Kramer, “Superconductive connections with extremely high cracking temperatures (NbH and NbN)”, *PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT* **42** (1941) 349-360.
24. J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, et al., “Superconductivity at 39 K in magnesium diboride”, *Nature* **410** (2001) 6824, 63-64.
25. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T.Asano, “A New High-*T*c Oxide Superconductor without a Rare Earth Element”, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* **4** (1988), L209.
26. Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono, “Iron-based layered superconductor La[O1-xFx]FeAs (x=0.05-0.12) with T-c=26 K”, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3296.
27. A.P. Drozdov, M.I. Eremets, I.A. Troyan, V. Ksenofontov and S.I. Shylin, “Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system”, *Nature* **525** (2015), 73–76.
28. S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa and S. Tanaka, “High T_c Superconductivity of La-Ba-Cu Oxides”, *Jpn. J. Appl. Phys. Part2 Letters* **26**, (1987) L1.
29. F. Bloch, W.W. HANSEN, M. PACKARD, “Nuclear Induction”, *Phys. Rev.* **69** (1946) 127.
30. E.M. Purcell, H.C. Torrey, R.V. Pound, “Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid”, *Phys. Rev.* **69** (1946) 37-38.
31. J. T. Arnold, S. S. Dharmatti, M.E. Packard, “Chemical Effects on Nuclear Induction Signals from Organic Compounds”, *J. Chem. Phys*. **19**, 507(1951).
32. E.L. Hahn, D.E. Maxwell, “Spin Echo Measurements of Nuclear Spin Coupling in Molecules”, *Phys. Rev.* **88** (1951) 1070-1084.
33. E.D. Becker, C.L. Fisk, C.L. Khetrapal, “The Development of NMR”, in: D.M. Grant, R.K. Harris (Eds.), Encyclopedia of NMR, Wiley, Chichester, 1996, p. 52.
34. R. Kubo, K. Tomita, “A General Theory of Magnetic Resonance Absorption”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **9** (1954) 888-919.
35. R. R. Ernst, W. A. Anderson, “Application of Fourier Transform Spectroscopy to Magnetic Resonance”, *Rev. Sci. Instr.* **37** (1966) 93
36. T. Kiyoshi, A. Sato, T. Takeuchi, et al.,”Persistent-mode operation of a 920 MHz high-resolution NMR magnet”, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **12** (2002) 711-714.

37. T. Kiyoshi, S. Matsumoto, A. Sato, et al.,"Operation of a 930-MHz high-resolution NMR magnet at TML", *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **15** (2005) 1330-1333.

38. K. Hashi, S. Ohki, S. Matsumoto, et al., "Archivement of 1020 MHz NMR", *J. Magn. Reson.* **256** (2015) 30-33

39. K. Kose, "Compact MRI for chemical engineering" in S. Stapf, S. Han (Eds.), "NMR in Chemical Engineering", Wiley-VCH, Weinheim, (2006) 77-89.

40. B. Blümich, F. Casanova, Stephan Appelt, "NMR at low magnetic fields", *Chem. Phys. Lett.* **477** (2009) 231-240.

41. J. Mitchell, L.F. Gladden, T.C. Chandrasekera, E.J. Fordham, "Low-field permanent magnets for industrial process and quality control", *Magn. Reson. Spectrosoc.* **76** (2014) 1-60.

42. S. S. Zalesskiy, E. Danieli, B. Blumich, V. P. Ananikov, "Miniaturization of NMR Systems: Desktop Spectrometers, Microcoil Spectroscopy, and "NMR on a Chip" for Chemistry, Biochemistry, and Industry", Chem. Rev. **114** (2014) 5641-5694.

43. T. Haishi, M. Aoki, E. Sugiyama, "Development of a 2.0 Tesla permanent magnetic circuit for NMR/MRl", *Proc. Int. Soc. Magn. Reson. Med.* **13** (2005) 869 .

44. B.J. Parkinson, R. Slade, M.J.D. Mallett, V. Chamritski, "Development of a cryogen free 1.5T YBCO HTS magnet for MRI", *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23** (2013) 4400405.

45. R.A Slade, B.J. Parkinson, R.M. Walsh, "Test results for a 1.5 T MRI system utilizing a cryogen-free YBCO magnet", IEEE Trans. Appl. Supercond. 24 (2014) 440070.

46. Y. Terao, O. Ozaki, C. Ichihara. S. Kawashima, T. Hase. H. Kitaguchi, S.Kobayashi, K. Sato, I. Nakajima, N. Oonishi, M. Poole, K. Takeda, S. Urayama, H. Fukuyama, "Newly designed 3 T MRI magnet wound with Bi-2223 tape conductors", *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23** (2013) 4400904.

47. Y. Yanagisawa, H. Nakagome, K. Tennmei, et al.," Operation of a 500 MHz high temperature superconducting NMR: Towards an NMR spectrometer operating beyond 1 GHz", *J. Magn. Reson.* **203** (2010), pp. 274–282

48. M. Razeti, S. Angius, L Bertora, D. Damiani, R. Marabotto, M. Modica. D. Nardelli, M. Perrella, M. Tassisto, "Construction and operation of cryogen free MgB_2 magnets for open MRI systems", *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **18** (2008) 882-886.

49. H. Maeda. Y. Yanagisawa, "Recent developments in high-temperature superconducting magnet technology (review), *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **24** (2014) 1-12.

50. T. Nakamura, Y. Itoh, M. Yoshikawa, T. Oka, and J. Uzawa, "Development of a superconducting magnet for nuclear magnetic resonance using bulk high‐temperature superconducting materials.", *Concept in Magn. Res. B (MRE)* : **31**(2) (2007) 65-70

51. M. Murakami, "Melt Processed High-Temperature Superconductors", World Scientific (1992) Chap. 10, p193

52. C.P. Bean, "Magnetization of Hard Superconductors", *Phys. Rev. Lett.* **8** (1962) 250.

53. H. London, "Alternating current losses in superconductors of the second kind", *Phys. Lett.* **6** (1963) 162.

54. J. Silcox, R.W. Rollins, "Hysteresis in Hard Superconductors", *Appl. Phys. Lett.* 2 (1963) 231.

55. F. Irie, K. Yamafuji," Theory of Flux Motion in Non-Ideal Type-II Superconductors" *J. Phys. Soc. Jpn.* **23** (1967) 255
56. K. Yasukochi, T. Ogasawara. N. Usui, H. Kobayashi, S. Ushjo," Effect of External Current on the Magnetization of Non-Ideal Type II Superconductors", *J. Phys. Soc. Jpn.* **21** (1966) 89
57. 松下照男「磁来ピンニングと電磁現象」産業図書 (1994) p.58
58. Y. B. Kim, C. F. Hempstead, and A. R. Strnad, "Critical Persistent Currents in Hard Superconductors", *Phys. Rev. Lett.* **9** (1962) 306.
59. P. W. Andcrson, "Theory of Flux Creep in Hard Superconductors", *Phys. Rev. Lett.* **9** (1962) 309.
60. W. A. Fietz, M. R. Beasley, J. Silcox, and W. W. Webb, "Magnetization of Superconducting Nb-25%Zr Wire", *Phys. Rev.* 136 (1964) A335.
61. G. R. Love, "Critical State in Hysteretic Superconductors", *Phil. Mag.* **21** (1970) 1003.
62. M. Murakami, M. Morita, K. Doi, K. Miyamoto, H. Hamada, "Microstructural Study of the Y-Ba-Cu-O System at High Temperatures", *Jpn. J. Appl. Phys*. **28** (1989) L399
63. S. Jin, T. H. Tiefel. R. C. Sherwood, M. E. Davis, R. B. van Dover, G. W. Kammlott, R. A. Fastnacht, H. D. Keith, "High critical currents in Y‐Ba‐Cu‐O superconductors", *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) 2074.
64. K. Salama, V. Selvamainickam, L. Gao, K. Sun, "High current density in bulk YBa2Cu3O x superconductor", *Appl. Phys. Lett.* **54**, (1989) 2352.
65. M. Morita, K. Miyamoto, K. Doi, M. Murakami, K. Sawano, S. Matsuda, "Processing and superconducting properties of high-J_c bulk YBaCuO prepared by melt process", *Physica C* **172** (1990) 383-387.
66. N. Ogawa, M. Yoshida, I. Hirabayashi, S. Tanaka, "Preparation of a High-Jc YBCO Bulk Superconductor by the Platinum Doped Melt Growth Method" *Physica C* **177** (1990) 101.
67. F. Yeh, K.W. White, "Fracture-toughness behavior of the Yba2Cu3O7-X superconducting ceramic with silver-oxide additions", *J Appl. Phys.* 70 (1991) 4989–4994.
68. H. Ikuta, A. Mase, Y. Yanagi, M. Yoshikawa, Y. Itoh, T. Oka, U. Mizutani, "1998. Melt-processed Sm-Ba-Cu-O superconductors trapping strong magnetic field", *Supercond. Sci. Tech.* **11** (1998) 1345–1347.
69. 坂井直道，成木紳也，手嶋英一，森田　充，平林　泉，仲村高志，伊藤佳孝，吉川雅章，内海博明,「バルク超伝導体を用いた均一磁場の形成方法(I) -均質高配向リング状バルクの作製と大型化での強磁場化の検討-」，低温工学 **46** (2011) 131-138
70. 仲村高志，伊藤佳孝，吉川雅章，坂井直道，成木紳也，平林泉，内海博明,「バルク超電導体を用いた小型無冷媒磁石の NMR 応用－NMR 信号を用いたバルク磁石の評価－」,低温工学 **46** (2011) 139-148
71. S. Nariki, N. Sakai, I. Hirabayashi, M. Yoshikawa, Y. Itoh, T. Nakamura, H. Utumi, "Preparation and properties of Eu-Ba-Cu-O superconductors", *Physica C* **468** (2008) 1451-1455.
72. K. Ogawa, T. Nakamura, Y. Terada, K. Kose and T. Haishi, "Development of a magnetic resonance microscope using a high Tc bulk superconducting magnet." *Applied Physics Letters*, **98** (2011) 234101.

73. M. Sekino, H. Yasuda, A. Miyazoe, H. Ohsaki, “Concentric Slitting of a Ring-Shaped Bulk Superconductor for a Reduction in Circumferential Inhomogeneity of the Trapped Magnetic Field”, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* , **21** (2010) 1588-1591.

74. H. Fujishiro, T. Tateiwa, A. Fujiwara, T. Oka, H. Hayashi, “Higher trapped field over 5 T on HTSC bulk by modified pulse field magnetizing”, *Physica C* **448** (2006) 334-338.

75. U. Mizutani, T. Oka, Y. Itoh, Y. Yanagi, M. Yoshikawa, H. Ikuta, “Pulsed-field magnetization applied to high-T-c superconductors”, *Appl. Supercond.* **6** (1998) 235–246.

76. E.L. Hahn, “Spin Echo”, *Phys. Rev.* **80** (1950) 580-594.

77. D. Tamada, T. Nakamura,Y. Itoh,K. Kose, “Experimental evaluation of the magnetization process in a high T c bulk superconducting magnet using magnetic resonance imaging”, *Physica C*, **492** (2013) 174-177.

78. T. Nakamura, D. Tamada, Y. Yanagi, Y. Itoh, T. Nemoto, H. Utumi and K. Kose, “Development of a superconducting bulk magnet for NMR and MRI”, *J. Magn. Reson.* **259** (2015) 68-75

79. J. H. Durrell, A. R. Dennis, J. Jaroszynski, M. D. Ainslie, et al., “A trapped field of 17.6 T in melt-processed, bulk Gd-Ba-Cu-O reinforced with shrink-fit steel”, *Supercond. Sci. Tech.* **27** (2014) 082001.

80. H. Fujishiro, Y. Ito, Y. Yanagi, T. Nakamura, “Drastic improvement of the trapped field homogeneity in a superconducting hollow bulk by the insertion of a high-Jc superconducting cylinder for NMR bulk magnets”, *Supercond. Sci. Technol.* **28** (2015) 095018.

81. Y. Nakashima, “Development of a Single-Sided Nuclear Magnetic Resonance Scanner for the In Vivo Quantification of Live Cattle Marbling”, *Appl. Magn. Reson.* **46** (2015) 593–606.

82. T. Oka, E. Hirayama, Y. Takahashi, T. Kanai, J. Ogawa, S. Fukui, T. Sato, K. Yokoyama, Takashi Nakamura, “Attempt to generate a strong and uniform magnetic field by face-toface HTS bulk elements in a magnet system”, *Physics Procedia* **67** (2015) 1005 – 1009.

83. D. Tamada, T. Nakamura, K. Kose, “A gradient coil design for a high-temperature superconducting bulk magnet using the finite-difference method”, *Supercond. Sci. Technol.* **28** (2015) 095010.

84. S. Hahn, V.J. Voccio, S. Bermond, et al., “Field Performance of an Optimized Stack of YBCO Square “Annuli” for a Compact NMR Magnet”, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* , **21** (2010) 1632-1635.

85. S. Hahn, V.J. Voccio, D.K. Park, et al., “A Stack of YBCO Annuli, Thin Plate and Bulk, for Micro-NMR Spectroscopy”, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* , **22** (2011) 4302204.

86. S.B. Kim, H. Kitamura, D. Ishizuka, D. Miyazawa, “The Study to Improve the Field Homogeneity of the NMR Relaxometry Magnets Using the Packaged HTS Bulks With Various Iron Rings”, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* , **25** (2014) 4602204.

87. Z. Y. Zhang, S. Matsumoto, R Teranishi, T. Kiyoshi, “Development of a compact superconducting magnet with a GdBCO magnetic lens”, *Supercond. Sci. Technol.* **26** (2013) 105011.