



Title	溶融バルク超伝導体を用いたNMR 開発とその測定
Author(s)	
Citation	令和6（2024）年度学部学生による自主研究奨励事業 研究成果報告書．2025
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/101294
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

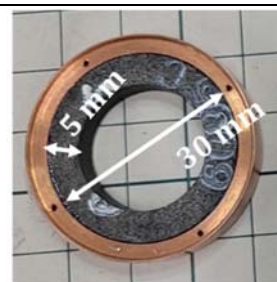
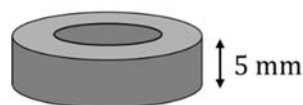
<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

令和6年度大阪大学未来基金「学部学生による自主研究奨励事業」研究成果報告書

ふりがな氏名	勝山 楓矢	学部 学科	基礎工学部 電子物理科学科 物性物理科学コース	学年	3 年
ふりがな 共 同 研究者氏名		学部 学科		学年	年
					年
					年
アドバイザー教員 氏名	椋田 秀和	所属	基礎工学研究科		
研究課題名	溶融バルク超伝導体を用いた NMR 開発とその測定				
研究成果の概要	研究目的、研究計画、研究方法、研究経過、研究成果等について記述すること。必要に応じて用紙を追加してもよい。(先行する研究を引用する場合は、「阪大生のためのアカデミックライティング入門」に従い、盗作剽窃にならないように引用部分を明示し文末に参考文献リストをつけること。)				
<p>1. 研究目的</p> <p>本研究では、冷媒として液体ヘリウムを全く用いない(ヘリウムフリーな)画期的な固体 NMR 装置の開発を目的に、液体窒素温度で利用できる銅酸化物高温超伝導体を用いた溶融バルク超伝導体(以下、バルク体とする)を用いた NMR 装置開発とその測定に取り組んだ。バルク体は、強いピン止め力と永久電流により、永久磁石よりも高い磁場を密に閉じ込めることができる。</p> <p>このような超伝導リングを NMR 用の高均一強磁場中に置き、冷却して超伝導に転移させると、リング内部に高均一強磁場を捕捉(着磁)させることができる。着磁したバルク体を低温状態に保っておくと、超均一な高磁場を半永久的に維持できる。このような NMR 装置の開発が実現されれば、化学分析、MRI、物性研究など医学・科学のあらゆる分野で、将来の不可欠な基盤装置となること間違いない。そこで、化学 NMR 装置に比べ実現しやすいと考えられる、低温域の固体物性研究で用いることのできる固体 NMR 装置の開発を本研究の目的とした。</p> <p>バルク体を用いた NMR 装置の開発の研究は、世界でも例が少ないが、理化学研究所の仲村高志氏らの研究が最先端である。彼らの研究においては4.7 Tという強磁場をバルク体に着磁させ、これを室温域における化学 NMR に応用することに成功しているが、商品化されるまでには至っていない [1]。本研究で我々は、低温域における固体 NMR に最適化した装置への応用を目指す。近年はヘリウム価格が著しく上昇しており、研究における脱ヘリウムの動きは必要不可欠であるため、ヘリウムフリーで NMR 装置が使えるようになる本研究開発の意義は大きい。</p> <p>2. 研究計画</p> <p>本研究では、バルク体として QMG 法(Quench and Melt Growth Method)にて作製された銅酸化物高温超伝導体($\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$)を用いた [2]。超伝導転移温度は $T_c = 92.8 \text{ K}$ であり、液体窒素に浸すことで超伝導に相転移する。また、QMG 法により作製された当該バルク体には常伝導相(ひずみや</p>					

$\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$)が点在しており、これがピン止め点となり着磁が生じる。また、本研究で用いたバルク体は右図のようにリング状に加工しており、バルク体の中心部の着磁磁場で NMR 測定を実施する。



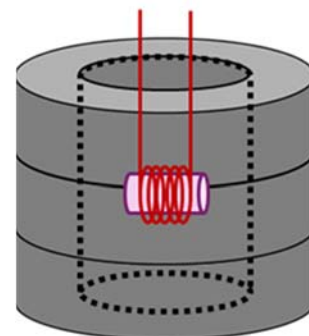
そこで、本研究においてはバルク体の着磁限界の調査や着磁磁場の均一度評価、着磁磁場の均一度改善方法についての考察を行う。

また、着磁に用いる無冷媒超伝導マグネットそのものの磁場均一度も測定した。これは、無冷媒超伝導マグネットが発生させる磁場が、固体 NMR に必要な均一度を有しているかを確認するためである。

3. 研究方法

本研究では、バルク体への着磁磁場を測定するために NMR を用いた。以下に着磁磁場の測定手順を示す。

- ① 核磁気共鳴現象を起こすために必要になるコイルを、銅線を用いて作製する。
- ② 作製したコイルをヘッド(測定プローブ)の先端にはんだ付けで接続することによって共振回路を作り、共振に必要な周波数領域が得られたかどうかを、ネットワークアナライザを用いて確認する。
- ③ コイルに挿入するための試料ケースを、薬包紙を用いて作製する。試料には Al 粉末を用いる。
- ④ 右図のようにヘッドにバルク体を 3 枚装着し、コイルとコイルに挿入した試料ケースが、3 枚のバルク体の中心部に位置するようにコイルの高さを調整する。
- ⑤ ヘッドをポートに挿入する。
- ⑥ 着磁用の無冷媒超伝導マグネットを冷却し、十分に冷えたところで電流を流し、ポートに高均一磁場を印加する。NMR 測定を行い、バルク体が常伝導状態にあるときのスペクトルを観測する。
- ⑦ 印加磁場はそのままに、ポートに液体窒素を徐々に充填し、1 時間 30 分程度かけて、バルク体を液体窒素温度 ~ 77 Kまで冷却する。これは、急冷するとバルク体が均一に冷却されず、熱収縮率の斑によりバルク体が割れてしまうためである。
- ⑧ NMR 測定を行い、バルク体が超伝導状態に相転移したときのスペクトルを観測する。
- ⑨ 印加磁場を 0 まで落とす。
- ⑩ 着磁磁場に対して NMR 測定を行う。着磁磁場は徐々に小さくなっていくため、共振周波数をそれに合わせて調整し、着磁磁場の減少が平衡に達するまでその過程を追跡する。



⑥～⑩の過程を複数の測定条件にて行った。また、超伝導状態が保たれるよう、⑩の過程ではバルク体が常に液体窒素に浸るように注意した。

4. 研究成果

(1) 印加磁場と着磁磁場の関係の調査

まずは印加磁場を $H_{ips} = 1$ T とし、着磁磁場の時間経過を測定した。印加磁場を 0 とした直後は、着磁磁場の減衰が激しかったものの、図に示すように、120 時間(5 日)ほど経過すると、着磁磁場は $H \sim 0.375$ T で

平衡に至り、殆ど変化しなくなることが確認された。ゼロ磁場まで落とすときの磁場変化の速度を変えてみたが、大きな違いはなかった。

次に、印加磁場と着磁磁場の関係を見るために、実験条件として、印加磁場を $H_{ips} = 2 \text{ T}$ とした。一度バルク体を浸していた液体窒素を蒸発させ 100 K を超える温度にして、バルク体の超伝導状態を壊し、着磁していた磁場を脱磁させた後、同様に実験を実施した。

図のように、130 時間(5 日)程経つと、着磁磁場は $H \sim 0.375 \text{ T}$ で平衡に至った。 $H_{ips} = 1 \text{ T}$ のときと同じ結果となった。印加磁場を大きくすれば着磁磁場も大きくなることが予想していたが、初期の印加磁場が着磁磁場を決めているのではないことがわかった。

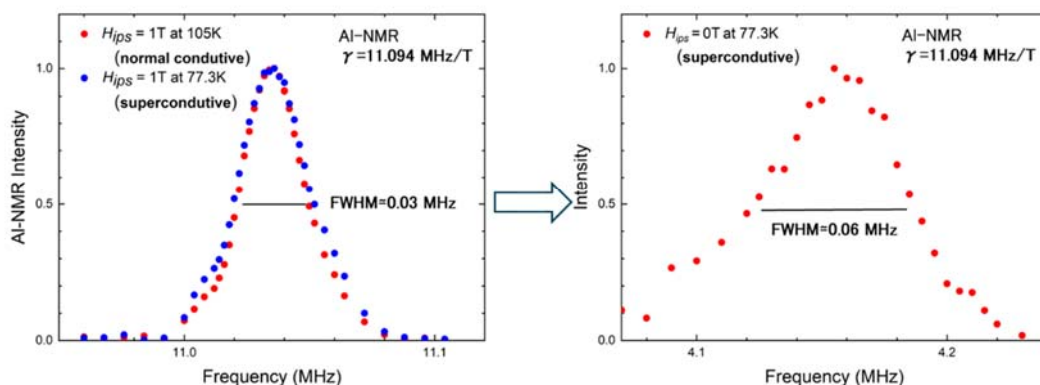
そこで次の実験条件として、これまでの着磁磁場に等しい磁場の値、印加磁場を $H_{ips} = 0.375 \text{ T}$ として、印加磁場に対してどの程度着磁されるのかを測定した。この条件では、 $H \sim 0.345 \text{ T}$ で平衡に至った。この条件では上記の 2 つの実験と比べ、印加磁場に対して 90 % 程度の磁場が着磁磁場として捕捉されることとなった。これら、3 つの実験の結果は、上図にまとめてある。

以上の3つの実験結果から、着磁磁場が $H \sim 0.375 \text{ T}$ にて平衡に至る現象は、印加磁場の大きさの問題ではなく、**実験に用いたバルク体の着磁性能で決まっている**と考えられる。

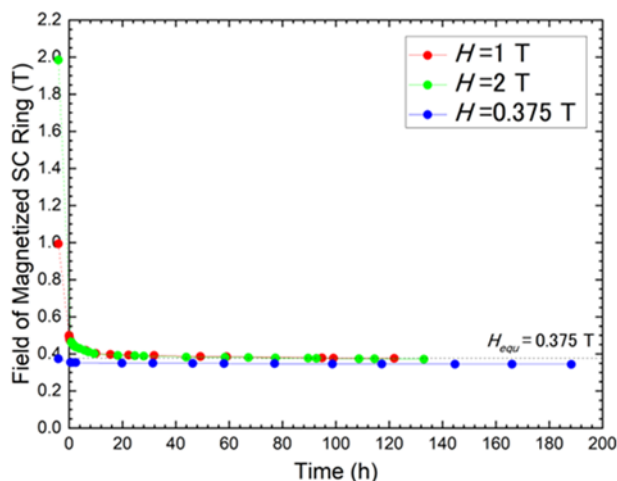
つまり、今回研究に用いたバルク体よりも、着磁性能の大きいバルク体を実験で用いることができれば、 1 T 以上の高い磁場の着磁も見込めるであろう。そこで、3 枚のバルク体の底の部分に、今度は穴をあけていないバルク体(直径 32 mm , 厚さ 5 mm)装着して同様の実験を実施したところ、3 枚のバルク体を用いた場合よりも大きい、 0.4 T 以上の着磁に成功した。つまり、バルク体の体積を増やすことでより大きな磁場を着磁できることが分かった。

(2) 着磁磁場の均一度の評価

続いて、着磁磁場の均一度を評価する。下図に、印加磁場が $H_{ips} = 1 \text{ T}$ における Al-NMR スペクトルと、平衡まで至った着磁磁場を用いた Al-NMR のスペクトルを示す。着磁磁場を用いた Al-NMR の信号の半値全幅 $FWHM$ を用いて Al-NMR の信号のピークに対する均一度として評価した。



他の実験条件においても同様の方法で着磁磁場の均一度を評価したが、印加磁場が $H_{ips} = 2 \text{ T}$ および 0.375 T のいずれにおいても、印加磁場 $H_{ips} = 1 \text{ T}$ との明確な差は見られなかった。印加磁場と、着磁磁場の均一度には相関はないと分かった。スペクトル幅に関してはいずれもやや大きいことがわかった。



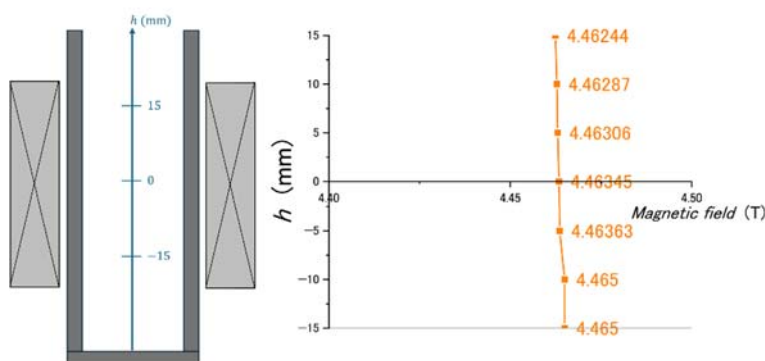
た。リングの設置状態などの影響が考えられる。着磁磁場の均一度をあげるためのさらなる工夫が必要であることがわかった。

(3) 無冷媒超伝導の磁場均一度の評価

最後に、着磁に用いた無冷媒超伝導マグネットが発生させる磁場が、固体 NMR に必要な均一度を有しているかを確認するため、無冷媒超伝導マグネットの磁場の空間均一度を調査した。

磁場の測定にはこれまでの実験と同様に NMR を用いた。バルク体は外し、ヘッドの先端にコイルをはんだ付けし、コイルに挿入した試料ケースの位置やコイルの高さを調整したり、ヘッドを回転させたりすることで実施した。

ポート中心の磁場が $H = 4.46345$ T のとき、そこからの軸中心上の各高さにおける磁場は以下になることがわかった。ポート中心の磁場均一度は +5 mm の位置において $H = 4.46306$ T、-5 mm の位置において $H = 4.46363$ T であることが分かった。つまり、無冷媒超伝導マグネットの中心部において $\sim 0.0127\% / \text{cm}^3$ (127 ppm/cm^3) であり、固体 NMR



には十分な均一度を有していることがわかった。今後、着磁させたときの磁場を、いかにこの均一度に近づけるかが今後の課題である。

5. まとめ・今後の課題

本研究では、低温域の固体物性研究で用いることのできる固体 NMR 装置の開発を目的として、Al-NMR スペクトルの解析から、バルク体の着磁限界の調査、着磁磁場の均一度評価、着磁磁場の均一度改善方法についての考察を行った。その結果、初期印加磁場が 0.375 T から 2 T まで変えて測定したところ、今回研究で用いた 3 つのリング状バルク体で着磁できる限界は ~ 0.375 T であることが分かった。液体窒素温度における、着磁磁場を用いた固体 NMR 測定は世界初の成果と思われる。

今後の課題としては、着磁磁場の高磁場化が実用上は必要である。そのために考えられる手段としては、まずはバルク体の大型化である。実際に、バルク体を増やして実験を実施した場合は、バルク体を増やす前よりも大きな磁場の着磁に成功した。一方で試料空間の確保も必要である。試料を設置する空間の確保と、バルク体の大きさの最適状態を探す必要があるだろう。

また、着磁に用いた無冷媒超伝導マグネットの磁場の空間均一度 $\sim 0.0127\% / \text{cm}^3$ (127 ppm/cm^3) を考えると、着磁磁場の均一度の改善の余地がある。これは、バルク体のリングの形状を工夫することが一助になる可能性がある。実際、仲村氏らの研究においては、複数枚のバルク体を重ねる際、上端と下端だけ材料や大きさを変えて、着磁磁場の均一度を改善しようと試みている [3,4]。これは、我々のシステムでの均一度向上にも参考にできる。

今回の自主研究を通じて、着磁バルク式の NMR 装置の開発のための、高磁場化および着磁磁場の高均一化への道筋を示すことができたといえる。

参考文献

- [1] 理化学研究所, “高分解能ポータブル NMR の開発に成功・高温超電導バルク磁石により卓上機並みのサイズを実現-,” 理化学研究所, 8 12 2021. [オンライン]. Available: https://www.riken.jp/pr/news/2021/20211208_1/index.html. [アクセス日: 16 12 2024].
- [2] 手嶋英一ら, “Re-Ba-Cu-O 系高温超電導バルク材料・QMG の開発状況・フライホイール軸受用大型バルク材を中心に-,” 低温工学 54 巻 5 号, 2019.
- [3] 仲村高志ら, “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 巻 3 号, 2011.
- [4] 仲村高志, “バルク超電導体を用いた高分解能 NMR ・ MRI 用磁石の開発,” 筑波大学大学院博士課程 数理物質科学研究科 博士論文, 2015.