

東北大学金属材料研究所 名誉教授

本河 光博

「強磁場における物質の挙動と新素材の創製」

1. 研究実施の概要

よく知られているように多くの物質は、金属、半導体、超伝導体、誘電体、磁性体などに分けられるが、それらの特徴を示す性質は電子の量子力学的運動によって支配されている。そしてその電子は電荷とスピンを持っているために、いかなる物質においても、ローレンツ力（量子力学的にはランダウエネルギー）とゼーマンエネルギーを通じて磁場と相互作用をもたらす。強磁性体のように直接磁気モーメントが磁場と強く相互作用し大きな力を受ける場合は別として、一般の物質について、通常の磁場ではその大きさは小さいためあまり目立つことはないが、強磁場においては物質は多彩な様相を示す。一見何でもなない物質、例えば水のようなものでも、磁場と相互作用をし、弱いながらも力が働く。通常これはあまりにも弱すぎて気がつかない。しかし常識を越える強い磁場の下では、反磁性のために磁場に対し強い反発力をもたらす。またあるいは磁気異方性のある物質では磁場により配向効果をもたらす。強磁場の中ではこのような現象が期待されることは19世紀から分かっていたことであるが、従来強磁場を扱うことの困難さのため、このような研究はあまり活発でなかった。しかし約10年来の強磁場技術の発達によりこのような研究が可能になり、また多くの人々の関心を呼ぶようになった。その結果わが国でもいくつかのグループが活発に活動しており、この分野の研究が最近大きく発展しつつある。そもそも強磁場での物質研究は、どちらかという受動的な利用として「物質の評価」に用いられることが多かった。今後はもっと能動的な「物質の制御」という立場から強磁場が使われようとしている。

我々の研究課題の目的は、東北大学金属材料研究所の30テスラ級ハイブリッド磁石といくつかのヘリウムフリー磁石を軸として、磁気浮上および磁場配向という効果によって、強磁場中で従来にない新しい物質の合成、結晶成長、反応を行おうとするものである。したがってスタートの時点ではメンバーは全て東北大学金属材料研究所の職員であった。また限られた人数であり、強磁場効果の研究全てを網羅するわけには行かないが、当研究所での従来の成果をベースとしてこのプロジェクトにより新しい展開をはかった。そのため内容的には雑多に見えるかもしれない。具体的内容は以下に見られるようなものであり、他のグループと競合しているものもあるが、ユニークなものもある。また目標としては、単に新しい物を作ったというより、そのプロセスの研究に重点をおいた。しがたってこれらの成果は今後典型的な研究をやる上で非常に役立つものと思われる。さらに、強磁場研究に欠かせない強磁場発生磁石の開発研究も行った。これも今後強磁場物質研究の原動力になるものとして重要である。

研究内容は、ハイブリッド磁石を用いた磁気浮上効果による研究とヘリウムフリー磁石を用いた磁気配向効果による研究がある。前者は、原子分子一つ一つに力がかかるという点から、他の浮上技術と異なり擬似無重力状態と考えられる。しかもロケットで宇宙空間へ行くよりはるかにコストは低いし、また自由落下で作られる無重力状態よりもはるかに時間が長い。宇宙空間での物質合成に関して既にいくつかの計画があるが、それらが実験

室で可能になる。また純粋の無重力状態と違って、多くの分子に見られるように反磁性帯磁率に異方性があると、配向効果が伴う。また物質によって反磁性帯磁率や比重が異なるため二つ以上の成分を混在させるとそれぞれに対する浮力も異なる。したがって宇宙空間とはひと味違う特殊環境が得られる。この効果を用いて、イオン結晶の結晶化、通常地上では見られないマランゴニ対流の観測、ガラスの微粒子の作成などユニークな結果が得られている。ガラス微粒子作成は医療応用を目的とし、微小重力下でもなされているが、磁気浮上の方が必要不純物の蒸発を防ぐなど有用性は高い。また後者は、東北大金研と住友重機で共同開発されたヘリウムフリー磁石を用いて、何日間も一定磁場をかけながら高温高真空装置の中で物質合成を行うという点で特徴がある。高温超伝導体のバルクや薄膜の作成では、単結晶並みの配向性の高い物が得られたり、通常的环境下では得がたい構造のものが得られた。たんぱく質結晶に関しては、磁場中で育成すると大きく質の高い結晶が得られることが東北大金研の小松教授によって初めて発見されたものであり、それを基として本プロジェクトで大きな展開を計った。高分子材料の育成ではほんのわずかな構造の違いで大きな電子物性の変化を見ることが出来た。磁性薄膜の育成においても、通常とは異なる振る舞いが見られユニークな研究が行われた。

磁石技術の研究では、強度の高い線材の開発や、世界初のヘリウムフリーハイブリッド磁石の建設など、今後の強磁場磁石の発展の基礎となるべき技術の進展が計られた。

具体的な成果は以下のようなものである。

(1) ハイブリッド磁石グループ

反磁性物質の水やパラフィンなどをハイブリッド磁石の中で磁気浮上させ、容器なしで熔融凝固に成功した。この熔融液滴では無重力下で起こるマランゴニ対流なども観察された。またイオン結晶の塩化アンモニウムを磁気浮上液滴の中で結晶成長させることにも成功した。さらに水溶液中で種結晶を磁気力により浮上させ、容器の壁と非接触の状態で結晶成長させる手法も開発した。他方、磁気浮上している物質の配列や配向の挙動を観察し、浮上物質の非接触制御が可能であることを明らかにした。いずれも磁気浮上という極限環境を物質合成に応用した世界初の試みである。

新規ガラス材料の創製を目指して、 B_2O_3 ガラス、ケイ酸塩ガラスや一般の光学ガラスの浮遊熔融実験を行い、世界で始めてほぼ完全な球状ガラスの作製に成功した。磁気浮遊状態は熔融時に容器を不要にする一方で、物質の熱対流を抑制する。 $Na_2O-2TeO_2$ ガラスを用いて、蒸発-凝縮によるガラス微粒子の創製を試みた。磁気力 0.8G が作用する場合、ガラスの微粒子雲は熱対流が抑制されてほぼ同心球状に広がる。蒸発したガス分子の運動が、例えばローレンツ力のような磁気力によって融体表面に戻れないような状況が生じ、通常の蒸発-凝縮過程では不可能であった化学組成のガラス微粒子が、この方法で形成可能になることも示した。

これらの実験に供するためヘリウムフリー大口径超伝導磁石を開発し、世界初のヘリウ

ムフリーハイブリッド磁石が完成し 52mm の室温実験空間中心に 20T を発生させた。さらに Nb₃Sn インサートコイルにより 3T が加算される予定である。これにより 2050T²/m の磁気浮上力を得られ、CO₂ レーザーを用いて無容器溶解実験が可能である。しかしハイブリッド磁石を用いた磁気浮上実験は長くても数時間と限られてしまう。従って結晶成長等を磁気浮上状態で行うのは困難であった。また市販されている 10T 級の無冷媒型超伝導磁石の磁気力は非常に小さく水などの磁気浮上はできない。そこで大口径の無冷媒型超伝導磁石の中に、逆向きの磁場を発生させるコイルを挿入することによって磁場勾配を大きくする方法の開発を行った。

(2) ヘリウムフリー磁石グループ

Y123 において、シードを用いた熔融成長と化学気相法について磁場中での挙動を調べた。Y123 バルクの磁場中熔融成長では、シードを用いているためにシングルグレインになるが、磁場を印加することによってさらに結晶性が向上し、10T の磁場中では単結晶に匹敵するほど良好なバルク試料が得られた。その結果臨界電流密度特性が向上した。Y123 膜の磁場中化学気相法 (CVD 法) では、単結晶 MgO 基板と多結晶 Ag 基板を用いて磁場中製膜を行った。特に金属基板上に合成することは将来的な線材開発に発展させる点で重要である。バルクと同様に磁場配向による結晶性の向上は、単結晶基板と多結晶基板ともにみられ、これに伴う臨界電流密度の向上に磁場が有効であることを見出した。さらに多結晶銀基板の場合には、結晶粒が印加磁場とともに急激に減少し、その形状は方形から複雑に変化することが分かった。

Bi 系酸化物超伝導体 (Bi₂Sr₂CaCu₂O₈(Bi2212)、Bi(Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₁(Bi2223)) においては、酸化物超伝導層が薄い (10μm 以下) 場合には、有効な方法が開発され、 J_c の高い長尺線材が製造されている。しかし、バルク材や超伝導層の厚い線材に対しては有望な方法が現在見出されていない。この研究では、13T までの磁場中で Bi2212 のバルク材や超伝導コア一層の厚い (60-180μm) 線材および Bi2223 バルク材の結晶配向育成を行ない、 J_c ならびに臨界電流 (I_c) の向上を得た。Bi2212 バルク、線材共に、磁場中育成により超伝導コア一中心まで結晶粒が一様に配向し、その配向度は印加磁場と共にほぼ直線的に増す。磁化曲線から求めた J_c の異方性は、コア一層の薄い高 J_c の線材に匹敵する 6 以上にも達する。これにより輸送電流密度 J_c は印加磁場の増加と共に増大し、9T で無磁場中での J_c の 3 倍にも達し、600A 以上の I_c (4.2K、10T) が得られた。このような高い I_c は、単芯線ではこれまで得られていなく、磁場印加で始めて得られたものと言える。一方、Bi2223 相の結晶配向は Bi2212 のような部分熔融-徐冷凝固法をとれないため、まず無容器で Bi(Pb)2212 結晶を磁場中で配向育成し、その後の熱処理によってその配向を維持したまま Bi2223 相生成する。この方法により、Bi2223 バルク材の配向育成に成功した。

タンパク質分子の X 線構造解析を行うには優れた単結晶がまず必要で、この結晶育成過程が現在ボトルネックとなっている。この困難を克服するべく磁場の利用が考え出された。

本研究では、磁場効果を利用してタンパク質の良質単結晶を育成するための一般的手法の確立を行った。1) タンパク質結晶の磁場配向率が、溶液中で核形成した後成長に伴い沈降し容器底に付着する直前の「結晶の大きさ」で決定されること、2) 強磁場下でタンパク質結晶の成長過程をその場観察することにより、磁場がタンパク質結晶の「成長・溶解速度」を顕著に減少させること、3) 水溶液の場合においても十分な電気伝導度を持つ場合には、均一磁場によって対流を顕著に抑制できること、4) 磁場が結晶の完全性（品質）を格段に向上させること、等を新たに見出した。

導電性ポリマーのポリピロールを強磁場中で電解重合を行うと、そのモルフォロジーや電気化学的性質が変化することを見出した。さらに磁気電解重合膜を電極に用いることにより、水素発生などの電極反応が制御できることを明らかにした。強磁場による化学反応制御の新しい手法として今後の発展が期待できる。

TCNQの錯体は一般にTCNQ分子の堆積コラムが互いに平行に配列した結晶構造を持つ半導体であり、中でも Cs_2TCNQ_3 は室温で高い導電度を示すなど応用上優れた特性を持っている。単結晶は通常溶液から析出成長させるが、磁場中ではラジカル分子と Cs^+ イオンに対して選択的にローレンツ力が加わり、固液界面における質量作用の化学ポテンシャルに摂動を与えて中性分子とラジカル分子の配列に影響を及ぼす。そのため微妙な構造の違いにより強い電子相関を通して物性が強く影響を受ける。本研究では強磁場中で結晶を育成し、電気、磁気および光物性にどのような変化が現れるかを実験的に探査した。

現在用いられている磁性機能性材料の多くは薄膜プロセスにより作製されている。したがって、磁場による配向効果を利用した薄膜プロセスは重要であると考え、CVD (Chemical vapor deposition) 法とスパッタ法により磁場を利用した新しい材料創製プロセスの開発とそのメカニズム機構解明に関する研究を行った。非磁性金属やFe, Coの薄膜を作製した場合、強いbombardment効果により膜厚に円筒対称の大きな分布が生じることが見出された。スパッタ条件によっては、一度成長した薄膜がbombardmentによってエッチングされて消失するという面白い現象も見出された。酸素や窒素を用いた反応スパッタによりFe-O系薄膜、Fe-N系薄膜を作製することを行った。Fe-O系薄膜では、磁場を印加することによって基板加熱や特別な最適化を施すことなく容易に、次世代のスピンエレクトロニクス材料の一つとして薄膜化が重要視されているマグネタイト (Fe_3O_4) の薄膜を得ることができた。Fe-N系では、大きな飽和磁化を有し、磁気記録ヘッド材料として注目されているが、非平衡相であるために生成が困難な物質である α' -FeN相が得られた。磁場印加が非平衡相の生成に有効に働く点は注目される結果である。

ヘリウムフリー磁石の開発に関連して高強度 Nb_3Sn 線材開発とR&W超伝導コイルの実証および実用化が行われた。熱処理済み補強安定化 Nb_3Sn 化合物線材を用いてコイルを作製することで張力巻線時にエポキシ塗布を行うことができ、大型のコイル熱処理炉や真空含浸炉が不要になる。補強安定化 Nb_3Sn 化合物線材は20kmの長尺線材の製造に成功し工業化が実現している。このコイル製法は国有特許として日本と米国で成立した。あらかじ

め 675°Cで 240 時間の Nb₃Sn 生成熱処理を済ませた補強安定化 Nb₃Sn 化合物線材を用いてリアクト・アンド・ワインド (R&W) 法 Nb₃Sn 超伝導コイルの実証試験を実施した。R&W 法 Nb₃Sn コイルを 12T 大口径超伝導マグネットの内側に 4.2K のヘリウム浸漬冷却状態でセットして通電試験をおこない、電磁応力として 300MPa までの力に繰り返し耐えることを実証した。

2. 研究構想

研究の概要でも述べたように、我々の大きな目的は、東北大学金属材料研究所の 30 テスラ級ハイブリッド磁石といくつかのヘリウムフリー磁石を軸として、磁気浮上および磁場配向という効果によって、強磁場中で従来にない新しい物質の合成、結晶成長、反応を行おうとするものである。またこの研究に必要な磁石の開発も計画の内に入っている。研究開始時に目指した目標や立案した 5 年間の研究計画・進め方は次のようなことを順次手分けして研究を遂行することであった；

1) ハイブリッド磁石による研究として、

るつぼなしあるいは容器なしの結晶成長。これは超高純度結晶の可能性、核発生の制御（多くの場合壁が核形成の源となる）、沈殿による歪みからの解放、などを意味する。反磁性による分子の配向効果も影響を与えるであろう。

このような観点から、雪の結晶成長、イオン結晶の溶液成長、蛋白質の結晶成長、高分子材料の重合、があげられる。

2) ヘリウムフリー超伝導磁石による研究として、

金属樹フラクタル成長の研究、シード法高温超伝導バルクの開発、蛋白質の結晶成長、物理蒸着による機能性磁性薄膜の創製、があげられる。

これらの中にはこの 5 年間の間に完成しなかったものもあるが、逆に新しく展開したものもある。各サブグループ毎の研究構想を次に記す。

1) ハイブリッド磁石グループ

磁気浮上を物質合成に応用できるような技術（磁石関連技術、強磁場中での観察技術、強磁場中物質合成技術など）を確立し、反磁性物質の無容器溶融凝固、無容器結晶成長を試みる。このような試みから、極限環境下での物質合成の新しい手法を開発する。

ガラス材料を無容器溶融で創製するために、まず強磁場による浮遊溶融観察装置の開発を行う。磁気力によって実現する擬似微小重力環境下でガラスの溶融およびその場観察を行い、真球作製に挑戦する。次に、この環境は無重力環境と同様に熱対流の抑制が期待できる。蒸発-凝縮過程によってガラス微粒子を作製し、通常環境さらに微小重力環境との差異を明らかにする。微粒子の生成機構を微粒子雲のその場観察や化学分析などによって調べ、新たな形状や化学組成のガラス創製の可能性を探索する。

磁気浮上に用いるハイブリッド磁石は大口径の超伝導磁石の内側に大電力の水冷銅磁石

が組み合わされた磁石であり、定常強磁場発生用の磁石として世界に数箇所ある強磁場施設で運転されている。磁場中において力が作用するためには不均一な磁場空間が必要で、ハイブリッド磁石の水冷銅磁石の上面縁あたりが大きな磁場勾配を生みだし外側の超伝導磁石の磁場が磁場 \times 磁場勾配積（磁気力場）を大きくしている。一般の超伝導磁石単独では $1000\text{T}^2/\text{m}$ の磁気力場を得ることは困難である。重力と釣り合う反磁性体の磁気力場は、水で約 $1400\text{T}^2/\text{m}$ であるため $4000\text{T}^2/\text{m}$ - $5000\text{T}^2/\text{m}$ の磁気力場を生み出すハイブリッド磁石は磁気浮上実験には十分な大きさを得られている。しかし、ハイブリッド磁石には2大欠点がある。第一は外側の大口径超伝導磁石の運転に膨大な液体ヘリウムを必要とすること、第二は内側の水冷銅磁石に小さな発電所並みの大電力を必要とする点である。東北大学金属材料研究所の 23T ハイブリッド磁石は、8T-360mm 室温ボアを持つ大口径超伝導磁石を用いてガラスの磁気浮上実験を行っているが、液体ヘリウムの蒸発速度は定常で 8L/h、磁場を頻繁に上げ下げすると交流損失によって 16L/h までになる。実験時間は超伝導磁石の液体ヘリウムの保持時間によって決まり、およそ6時間で液体ヘリウムを注液しなければならない。したがって、連続した実験時間は、6時間の液体ヘリウムの持ち時間で規制されることになる。長時間の実験が必要な結晶成長や材料創製プロセスには液体ヘリウム補給のための時間規制がネックになってしまう。これに対して大電力磁石では、コストによる制限を除けば長時間運転は可能である。1992年にビスマス系高温超伝導体が電流リードとして冷凍機超伝導磁石の実用化のキーコンポーネントとなり、冷凍機を使用したヘリウムフリー超伝導磁石は一躍脚光を浴びた。現在までに 52mm 室温ボアに 15T の強磁場を発生するヘリウムフリー超伝導磁石の開発に成功している。そこで、我々はハイブリッド磁石用のヘリウムフリー大口径超伝導磁石に着目した。超伝導線の内部補強法として安定化基材の Cu を Cu-Nb で置き換える補強安定化基材法を考案し、細い線径のまま高強度の Nb_3Sn 極細多芯線材を開発してきた。ブロンズ法によって作製された極細多芯 Nb_3Sn は、Nb フィラメントがブロンズマトリックスに数 1000 本埋め込まれており、その外側にマトリックスからのスズの拡散を防ぐ目的で Nb または Ta の拡散バリアーが配置され、安定化銅を最外層にした線材構成をしている。一般に化合物超伝導体は応力や歪に対して超伝導特性が極めて敏感である。 Nb_3Sn 線材では、応力が印加されると熱収縮による圧縮歪が緩和される。100MPa で 0.2% の歪により真歪がゼロになるため臨界電流特性はそこで最大の極値を持つが更に応力が加われば臨界電流密度は急激に劣化する。そのために、超伝導磁石の設計では Nb_3Sn 線材に 100MPa 以上の応力を想定することは無理である。しかし、超伝導磁石は強磁場化が進み、応用を考えると大口径の磁場発生空間が求められるようになった。強磁場大口径の超伝導磁石では線材に作用する電磁応力は巨大になる。これまでは Nb_3Sn 線材を補強用のハウジングに埋め込んで使用してきたが、線材の断面積が大きくなるために平均電流密度が大変に小さくなる。その結果、これらの超伝導磁石は大型になり運転に大変な労力を強いられてしまう。細い線材のまま補強がなされ、 Nb_3Sn の超伝導特性が得られる新しい高強度の極細多芯超伝導線材が必要である。そこで、銅の中に Nb

の繊維で補強された Cu-20wt%Nb をこれまでの安定化銅のかわりに用いて、Nb₃Sn の高強度化を目指した。機能的に見ると、安定化としては Cu-20wt%Nb 中の銅が担い、補強の役割を Nb の繊維が果たして、基本的には Nb₃Sn 超伝導コアが輸送電流を受け持っている線材構成になっている。Cu-Nb の Nb は Cu に固溶しないでデンドライト状に分散しているため、線引きすることで Nb が絡み合った状態で伸び機械的には Cu の補強繊維のような効果を持っている。10⁶ まで強加工をした Cu-20wt%Nb に対して高温長時間の熱処理における機械的特性を調べてみた。その結果、ブロンズ法 Nb₃Sn の生成熱処理に相当する 670°C で 200 時間の熱処理を経験させても、220MPa の降伏力を持っていることを見出した。通常の Cu は焼鈍されると 50MPa 程度の降伏力しかないことから、熱処理を経験させた Cu は機械的には全く役に立たない。すなわち、強加工をした Cu-20wt%Nb は熱処理に耐えて銅の 4 倍以上の機械的強度を示すことが分かった。安定化銅は残留抵抗比 100 程度の銅が通常用いられている。室温で 1 μΩcm の抵抗率を持つ銅は 4.2K では 0.01 μΩcm の値になる。磁場を印加すると銅の抵抗は磁気抵抗によって大きくなり、15T の強磁場中では 0.11 μΩcm まで増大する。これに対して Cu-20wt%Nb は残留抵抗比が 20 程度である。磁気抵抗は、強加工をした Cu-20wt%Nb は 670°C で 200 時間の熱処理を施すと 4.2K では 0.09 μΩcm の値になるが、15T では磁気抵抗が 0.16 μΩcm 程で銅の磁気抵抗のおよそ 1.5 倍である。Cu-20wt%Nb と Cu の熱伝導率の温度依存性は、100K ではほぼ同等の熱伝導率を持っているが、4.2K では、銅のおよそ 1/3 の熱伝導率である。以上のことから、強加工をした Cu-20wt%Nb を 670°C で 200 時間の熱処理をしてこれまでの安定化銅の代わりに用いると、銅とほぼ同等の安定性と機械的に大幅に優れた補強効果が得られるものと期待できる。この手法を用いることで、これまでの Nb₃Sn 線材の機械的強度の欠点を克服して NbTi 並の強度を持たせることが可能である。

さらに近年、金研が世界で初めて実用化に成功した液体ヘリウムを使わないヘリウムフリー超伝導磁石は急速に発展してきており、広い分野で強磁場利用の普及が見込まれている。大口径の強磁場超伝導磁石をヘリウムフリー超伝導磁石としてコンパクトに作製するには、細い線径で大きな電磁力に耐えられる高強度 Nb₃Sn 極細多芯線材を用いることが非常に効果的であると考えられる。以上の背景から、補強安定化 Nb₃Sn 極細多芯線材の特性改善を行い、高性能な高強度 Nb₃Sn 極細多芯線材を開発し実用化を目指す。デモンストラーションとして、R&W 法によるコイルを作製してその性能試験をおこなう。さらに、コンパクトな大口径ヘリウムフリー超伝導磁石を開発し、水冷磁石と組み合わせて世界初のヘリウムフリーハイブリッド磁石の実現を目指す。

もう少し簡便に磁気浮上を行う方法として、既存のヘリウムフリー磁石の内側に逆向きコイルを置き、それを用いて磁場勾配を大きくすることが考えられる。しかし逆向きコイルと外側のコイルとの間に非常に大きな電磁力が働く。従って、ハイブリッド磁石並みの磁気力 (2500~4000T²/m) を得ることは不可能であるが、水溶液からの結晶成長実験が可能となるような水の浮上可能な 1400T²/m 程度の磁気力を目標に開発を行った。

2) ヘリウムフリー磁石グループ

高温超伝導材料において、結晶粒界における超伝導電流の減衰は大きな問題として当初から重要視されてきた。この問題は多結晶が避けられない線材応用に対して致命的であるとさえ言われた。しかし近年、多結晶金属基板上に2軸配向組織を形成できるようになったことで、特に粒界の問題が顕著な RE1213 系材料の開発競争が世界中で激化しつつある。そのなかで、磁場を用いた配向性制御や組織制御は、まだ世界中の誰もが目撃していない分野ではあるが、磁場配向効果や物質移動抑制などの効果により様々な、配向性・組織・機能制御ができると予想される。折しも、液体ヘリウムを用いない伝導冷却型超伝導磁石が普及してきたこともあり、新しい装置として磁場中電気炉や磁場中 CVD 装置などの新たな装置を立ち上げ、これを用いて Y123 のバルク試料や膜を磁場中で合成する研究をスタートした。その結果、予想されたように磁場配向効果による結晶性の向上が見られたが、それと同時に磁場で組織が変化することが見出された。この結果から、新たな磁場による組織制御の可能性が示唆されそのメカニズムの解明も本研究で重要との考えから、磁場中の示差熱分析装置を開発した。この装置を用いて、試料合成に関連する発熱・吸熱反応から磁場中の結晶成長に関する基礎データを測定するに至った。その詳細な結果により、磁場中では結晶成長速度の減少が見られることを新たに見出し、バルクの熔融成長において結晶成長速度の低下が、作製した試料の組織変化をもたらすことが明らかとなった。また、膜作製においても、これまで熱平衡状態で製膜する CVD 法では、結晶ミスマッチの大きな MgO 基板上に高臨界電流密度の試料を作製することが困難であった。しかし、磁場を印加することによって臨界電流密度が向上することができた。また多結晶基板では、結晶粒径や形状の制御に関連する重要な結果を得た。特に結晶粒径の縮小化は多結晶材料の超伝導電流のパスを増やして全体として臨界電流密度向上のために必要不可欠な技術である。その技術の確立を目標に、原子間力顕微鏡を用いてさらに詳細な組織観察を行い、磁場によって成長モードがスパイラル成長から、島状成長（アイランド）へと変化することが分かった。したがって、磁場は膜や結晶成長における成長機構の制御として有効であることをつきとめた。将来的には、本プロジェクトで開発した、冷凍機冷却型超伝導磁石技術と合わせて新しい材料合成技術に発展する先鞭をつけたことになる。

帯磁率の異方性を利用して強磁場中で Bi 系酸化物超伝導体 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi2212)、 $\text{Bi}(\text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{11}$ (Bi2223)) の結晶配向育成を行い、高結晶配向のバルク材を得るとともに、高い臨界電流密度 (J_c) をもちかつ高い臨界電流 (I_c) をもつ線材の開発を図り、電流リードや実用線材への可能性について検討する。さらに J_c の向上を目指して、強磁場による結晶内部の微細組織の制御についても検討する。

本プロジェクトの始まる1年前に、10Tの磁場がタンパク質結晶の個数、配向、晶癖（成長速度）などに顕著な影響を及ぼすことを世界に先駆けて見出した (G.Sasaki et al., J.Cryst.Growth 173 (1997) 231)。そのため、通常、生体高分子の結晶化を制御するのに用いる温度や pH などのパラメータと同等以上の効果が「磁場」に対して期待できるものと確

信し、タンパク質単結晶の育成に関する基礎研究を行った。磁場がタンパク質結晶の「配向」や「成長過程」に顕著に影響を及ぼしうることが、予備的な検討によって明らかであった。そのため、これらの項目および密接に関連した「対流」について、1項目1年をめどに定量的な知見を得るべく計画を立案した（平成10年度：磁場配向、平成11年度：成長過程、平成12年度：対流）。その結果、上記の「成長過程」を研究する過程で、「磁場がタンパク質結晶の品質を格段に向上させる」ことを見出した。本効果は実用上の寄与が極めて大きいため、このメカニズムを解明する方向にその後の研究はシフトした。そして、当初原因と考えられた4つの効果（対流の抑制、モザイクブロックの磁場配向、成長速度の低下、分子構造の変化）のそれぞれについて、ちょうどプロジェクト期間内で検討が終わり、結晶の品質向上に及ぼすメカニズム（モザイクブロックの磁場配向）についてはほぼめどが立った状態にある。

現在まだ未解決の問題点としては、1) なぜ磁場中で結晶の成長速度や核形成速度が低下するのか、2) 磁場が生体高分子の溶液構造にどのような変化をもたらすか、の2点が挙げられる。このうち1) について現在研究を進めているところである。2) については、産総研の若山博士のグループが研究を始めている。

導電性ポリマーの電解重合過程に磁場を印可する磁気電解重合法を開発し、ポリマーの特性制御を行う。さらに、磁気電解重合膜を電極に用いる新しい化学反応制御法を開発する。

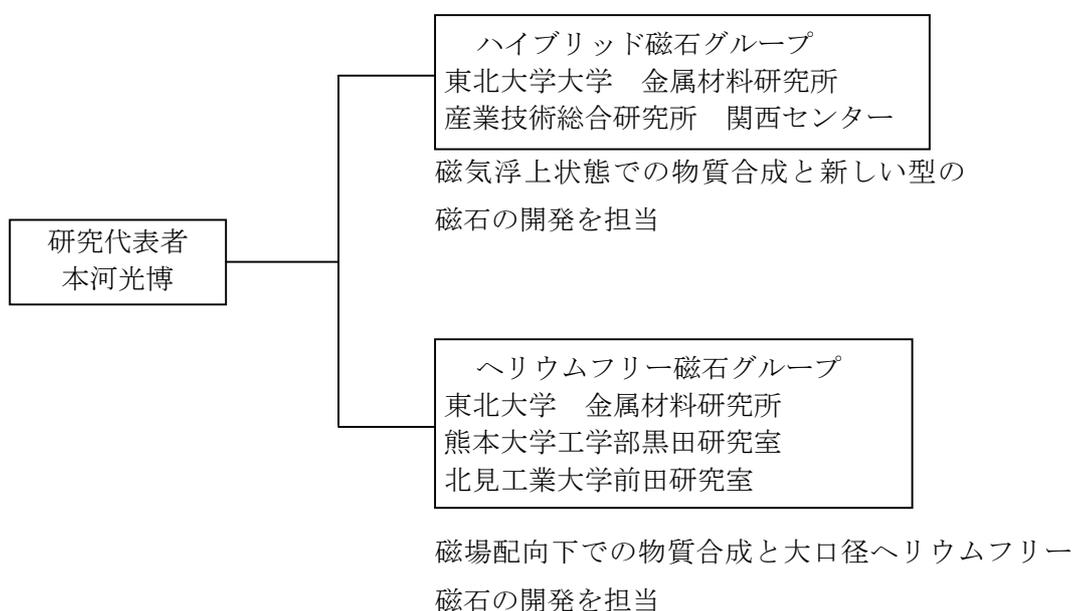
強相関不均化錯体である有機半導体群 M_2TCNQ_3 に注目し、この物質群の電子物性に対する磁場中結晶育成の効果を探索することを当初の目標とした。ここで M は Cs 、 $N(CH_3)_4$ などのカチオンを表す。これらの物質では中性とラジカルという価数の異なる $TCNQ$ 分子が共存しているために、強磁場中で結晶を育成すると質量作用におけるラジカル分子の化学ポテンシャルが電磁力により変化して不均化状態が変化する可能性がある。その結果 $TCNQ$ 分子の強いクーロン相関に起因して大きな物性の変化が発現する可能性があり、それを実験的に検証することが本研究の眼目である。カチオンに Cs 、 $N(CH_3)_4$ および $C_4H_{10}NO$ などを選んで実験を行なった結果、10T までの磁場中では Cs_2TCNQ_3 において顕著な効果が見出されたため、以後は次節で述べるように、 Cs_2TCNQ_3 について詳細に構造解析と物性研究を行なった。 $N(CH_3)_4$ や $C_4H_{10}NO$ などは Cs^+ に比べて実質的に数倍以上のイオン半径を持ち、かつ $TCNQ$ 分子との間の静電結合に強い方向性のあることが磁場効果の誘発を困難にしているのではないかと考えられる。

研究開始時に設定した主要な目標は、通常の薄膜作製プロセスでは得られない結晶構造（相）の薄膜を作製することである。ただし、強磁場中スパッタの実験というものがあまりにも未開拓な研究課題であるため、より実現可能性の高い目標として、成膜中磁場印加による微細構造制御の実験も研究計画に取り入れた。具体的には、粒子形状が磁場によって変化することを期待して、強磁性体の島状膜やグラニューラー構造膜を強磁場中で作製する実験を行った。5年間の計画としては、最初の1年に装置の立ち上げを、2年目が強磁

場中でのスパッタ現象を調べるために非磁性金属を中心とした実験を計画した。3年目以降に非平衡相の Fe_{16}N_2 規則相やグラニューラー磁性薄膜の作製を試みることを計画した。実際に強磁場中で薄膜を作製した結果、特異な膜厚分布が生じることがわかり、その対策やメカニズムの検討に予想以上の時間を要した。酸素や窒素を用いた反応性スパッタでは、膜厚分布を十分小さくすることができ、反応性スパッタによる Fe 酸化物、Fe 窒化物薄膜の作製を重点的に行った。

3. 研究実施体制

(1) 体制



4. 研究期間中の主な活動

(1) ワークショップ・シンポジウム等

| 年月日 | 名称 | 場所 | 参加人数 | 概要 |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------|-----------------------|---|
| 平成 12 年 3 月 1 日～ 3 月 2 日 | 強磁場と材料科学の 新しい関わりを求め て | 金研 | 約 60 名 講演者 20 名 | 材料科学における強磁場効果 についての最新の話題につい て発表・討論を行った。 |
| 平成 12 年 6 月 16 日 | CREST-熊大極限物 性学ジョイントセミ ナー | 熊本大学工 学部 | 15 人 | CREST 本河班と熊本大学工学 部極限物性学研究室との共同 で磁場が関係する極限環境下 での材料物性について討論し た。 |
| 平成 12 年 7 月 31 日 | Diamagnetic levitaion | ポルト大学 | 200 人 | 第 6 回強磁場国際会議の中に ワークショップとしてセッシ ョンを設け、世界各国からの研 究者と活発な討論が行われた。 |
| 平成 13 年 10 月 9 日～ 10 月 10 日 | 定常強磁場における 材料科学 | 金研 | 約 60 名 講演者 16 名 | 磁場効果に関する他の大型プ ロジェクトと本河チームとの 研究の交流をもった。 |
| 平成 14 年 5 月 18 日 | 熊本大学・JST 戦略 的基礎研究ジョイン トセミナー | 熊本大学工 学部 | 20 人 | CREST 本河班と熊本大学工学 部との共同で強磁場を用いた 材料プロセスと物性に関する 最近の研究成果について討論 した。 |
| 平成 14 年 6 月 13 日～ 6 月 14 日 | 強磁場の材料科学 | 東北大学 金研 | 30 人 | 磁場を用いた主に材料開発に 焦点を当てて、本プロジェクト 関係者だけでなく広く講演を お願いし、プロジェクトの成果 公表だけでなく、他の研究者と の議論が十分なされた。 |

5. 主な研究成果

(1) 論文発表 (国内 12 件、海外 104 件)

1998 年

1. M. Motokawa, I. Mogi, M. Tagami, M. Hamai, K. Watanabe and S. Awaji, Magnetic levitation experiments in Tohoku University, Physica B256-258 (1998) 618-620
2. M. Motokawa, I. Mogi, M. Tagami, M. Hamai, K. Watanabe, and S. Awaji. Magnetic Levitation Experiments in Tohoku University, Physica B256-258 (1998): 618-620.
3. K. Watanabe, S. Awaji, M. Motokawa, Y. Mikami, J. Sakuraba and K. Watazawa, 15 T Cryocooled Nb₃Sn Superconducting Magnet with a 52 mm Room Temperature Bore, Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) L1148-L1150
4. K. Watanabe, S. Awaji, M. Okada and M. Motokawa, Mechanical and Electrical Characteristics of a Reinforced Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ Tape Coil in Large Hoop Stress, Supercond. Sci. Technol., 11

(1998) 986-988.

5. K. Watanabe and M. Motokawa, 30 T Hybrid Magnet Consisting of a 10 T Cryocooled Superconducting Magnet and a 20 T Bitter Type Resistive Magnet Proc. of Int. Cryogenic Engineering Conf. ICEC17, edited by D. Dew-Hughes, R.G. Scurlock and J.H.P. Watson, (1998) 435-438
6. I. Mogi, K. Watanabe, and M. Motokawa. Modified Electrodes with Magneto-Electropolymerized Polypyrrole, Synth. Met. 98 (1998) 41-43
7. S. Awaji, K. Watanabe and M. Motokawa, Effects of Heat Treatment in High Magnetic Field for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, Proc. 8th US-Japan Workshop on HTSC, Tallahassee, edited by J.Schwartz, National High MagneticField Laboratory, 1998, 103-108.
8. S. Awaji, K. Watanabe and M. Motokawa, Superconducting Properties for Ag Sheathed $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ Tape Coils in High Electromagnetic Stress State, Proc. Physical Phenomena at High Magnetic Fields III, edited by Z. Fisk, L. Gor'kov and R. Schrieffer, World Scientific, 1998, Tallahassee (USA), 357-360.
9. 河光 博 「強磁場と物質科学」、まてりあ 37 (1998) 926-930

1999 年

10. K. Watanabe, M. Motokawa, T. Onodera, K. Noto and T. Saito, Advanced (Nb, Ti)₃Sn Superconducting Wire with Highly Strengthened and Good Conductive CuNb Composite Stabilizer, Mater. Sci. Forum 308-311 (1999) 561-566
11. K. Watanabe, S. Awaji, M. Motokawa, S. Iwasaki, K. Goto, N. Sadakata, T. Saito, K. Watazawa, K. Jikihara and J. Sakuraba, Cryocooled Large Bore Superconducting Magnet for a Hybrid Magnet System Employing Highly Strengthened (Nb, Ti)₃ Sn Wires with CuNb Stabilizer, IEEE Trans. Appl. Supercond., 9 (1999) 440-443
12. K. Watanabe, S. Awaji, A. Kuramochi, T. Fukase, K. Kimura and M. Motokawa Magnetization Properties for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Bulk Fabricated by Seed Process in High Magnetic Fields, Adv. Supercond. XI edited by N. Koshizuka and S. Tajima, Hong Kong 2 (1999) 653-656
13. M. Tagami, M. Hamai, I. Mogi, K. Watanabe and M. Motokawa. Solidification of Levitating Water in a Gradient Strong Magnetic Fields, J. Crystal Growth 203 (1999) 594-598
14. I. Mogi, K. Watanabe, and M. Motokawa. Effects of Magneto-electropolymerization on Doping-Undoping Behavior of Polypyrrole, Electrochemistry 67 (1999): 1051-1053
15. S. Awaji, K. Watanabe, A. Kuramochi, T. Fukase, K. Kimura and M. Motokawa, Melt Textured Process for YBCO in High Magnetic Fields, IEEE Trans. Appl. Supercond., 9 (1999) 2014-2017
16. H. Maeda, W.P. Chen, K. Kakimoto, P.X. Zhang, K. Watanabe, M. Motokawa, H. Kitaguchi, H. Kumakura and K. Itoh, Microstructures and properties of Bi2212 tapes and bulks grown in high magnetic field, Adv. Supercond. 11 (1999) 823-826
17. W.P. Chen, H. Maeda, K. Kakimoto, P.X. Zhang, K. Watanabe, M. Motokawa, H. Kumakura and K. Itoh, Textured crystal growth of Bi(Pb) 2212 bulk ceramics in high magnetic field, J. Crystal Growth 204 (1999) 69-77
18. W.P. Chen, H. Maeda, K. Kakimoto, P.X. Zhang, K. Watanabe, M. Motokawa, Processing of Ag-doped Bi2212 bulks in high magnetic fields; a strong correlation between degree of texture

and field strength, *Physica C* 320 (1999) 96-100

19. W.P. Chen, H. Maeda, K. Watanabe, M. Motokawa, H. Kitaguchi and H. Kumakura, Microstructures and properties of Bi2212/Ag tapes grown in high magnetic fields, *Physica C* 324 (1999) 172-176
20. W.P. Chen, H. Maeda, K. Kakimoto, P.X. Zhang, S. Awaji, K. Watanabe and M. Motokawa, Effect of Ag-doping on Texture Development of Bi2212 Bulk Ceramics in High Magnetic Field, *J. Low Temp. Phys.*, 117 (1999) 771-775.
21. S. Yanagiya, G. Sazaki, S.D. Durbin, S. Miyashita, T. Nakada, H. Komatsu, K. Watanabe, and M. Motokawa, Effect of a magnetic field on the orientation of hen egg-white lysozyme crystals, *J. Crystal Growth*, 196, (1999) L842-L844
22. G. Sazaki, S.D. Durbin, S. Miyashita, T. Ujihara, K. Nakajima, M. Motokawa, Magnetic damping of the temperature-driven convection in NaCl aqueous solution using a static and homogeneous field of 10 T, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38, (1999) L842-L844
23. 三浦成人、渡辺和雄、淡路 智、本河光博、石川清一、高磁場ビッターコイル用大型高強度銀銅板の開発、*日本金属学会誌* 63 (1999) 1290-1294
24. 佐崎 元、柳谷伸一郎、S.D. Durbin、宮下 哲、中田俊隆、小松 啓、中嶋一雄、本河光博、タンパク質の結晶化に及ぼす磁場効果、*表面科学*、20, (1999) 770-776

2000 年

25. M. Motokawa and N. Kitamura, Containerless Melt by Means of Magnetic Levitation, *Journal of the Japan Society of Microgravity Application* 17 (2000) 203- 206.
26. G. Iwaki, M. Kimura, H. Moriai, K. Asano, K. Watanabe and M. Motokawa, High Strength (Nb, Ti)₃ Sn Superconducting Wire Reinforced by Nb/Cu Composite, *Adv. Cryo. Eng.* 46 (2000) 981-988.
27. M. Motokawa., S. Awaji, S. Miura, M. Hamai, I. Mogi, and K. Watanabe. Construction of Large Scale Bitter Magnet and Its Application to Crystal Growth in Levitating Water, *IEEE Trans. on Applied Superconductivity* 10 (2000) 905-908
28. K. Watanabe, S. Awaji, M. Motokawa, T. Seto, T. Murakami, T. Kaneko, S. Murase and S. Shimamoto, Normal Zone Propagation Properties in a Cryogenfree Nb₃Sn Coil, *Mass and Charge Transport in Inorganic Materials, Fundamentals to Devices*, edited by P. Vincenzini and V. Buscaglia, Techna Srl, (2000) 1479-1485.
29. K. Watanabe and M. Motokawa, Cryogenfree High Field Superconducting Magnets ,*IEEE Trans. Appl. Supercond.* 10 (2000) 489-494
30. K. Watanabe, S. Awaji and M. Motokawa, Activities in High Field Laboratory for Superconducting Materials at Sendai, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 10 (2000) 1560-1563
31. K. Watanabe, S. Awaji, M. Motokawa, T. Kaneko, T. Seto, S. Murase, S. Shimamoto and T. Saito, Quench Behavior of Nb₃Sn Wires in a Cryocooled Superconducting Magnet, *Adv. Cryo. Eng.* 46 (2000) 951-956
32. Y.W. Ma, K. Watanabe, S. Awaji and M. Motokawa Jc Enhancement of YBa₂Cu₃O₇ Films on Polycrystalline Silver Substrates by Metalorganic Chemical Vapor Deposition in High Magnetic Field, *Appl., Phys. Lett.*, 77 (2000) 3633-3635.
33. M. Hamai, I. Mogi, M. Tagami, S. Awaji, K. Watanabe, and M. Motokawa. Crystal Growth of Ammonium Chloride in Magnetic Levitation Conditions, *J. Crystal Growth* 209 (2000)

1013-1017

34. I. Mogi, K. Watanabe, and M. Motokawa, Magneto electropolymerization Effects on Hydrogen Evolution from a Polypyrrole Electrode. *Mater. Trans. JIM* 41 (2000): 966-969.
35. S. Awaji, K. Watanabe, M. Motokawa, Kuramochi T. Fukase and K. Kimura, Melt-Growth Process of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Bulk in High Magnetic Fields, Proc. 3rd Int. Symp. on Electromagnetic Processing of Materials, Nagoya (2000) 641-646
36. S. Awaji, K. Watanabe, Y.W. Ma, M. Motokawa, Preparation of YBCO Films by Chemical Vapor Deposition in Magnetic Field, *Physica B*, 294-295 (2001) 482-485.
37. Y.W. Ma, K. Watanabe, S. Awaji and M. Motokawa New Metalorganic Chemical Vapor Deposition Process in a High Magnetic Field for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39 (2000) L726-L729
38. S. Awaji, K. Watanabe, M. Motokawa, T. Wakuda and M. Okada, Stability for Ag Sheathed $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ Tape Coil under Strong Electromagnetic Force State, *Physica C*, 341-348 (2000) 2597-2598.
39. Y. Ma, K. Watanabe, S. Awaji and M. Motokawa, J_c Enhancement of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Films on Polycrystalline Silver Substrates by Metalorganic Chemical Vapor Deposition in High Magnetic Field, *Appl. Phys. Lett.*, 77 (2000) 3633-3635.
40. W.P. Chen, H. Maeda, K. Watanabe and M. Motokawa, Effect of precursor composition on textured crystal growth of $\text{Bi}2212$ bulks in high magnetic field investigations on Pb-substitution and Ag-doping, *Physica C* 337 (2000) 160-164
41. W.P. Chen, H. Maeda, K. Watanabe, M. Motokawa, H. Kitaguchi and H. Kumakura, J_c enhancement of $\text{Bi}2212/\text{Ag}$ composite tapes by magnetic melt processing, *Applied Super-conductivity 1999* (Institute of Physics Conference Series No167), Vol.1 (2000) 471-474
42. W.P. Chen, H. Maeda, K. Watanabe and M. Motokawa, Introducing a melt processing into fabrication of $\text{Bi}(\text{Pb})$ 2223 bulks, *Adv. Supercond.* 12 (2000) 551-553
43. W.P. Chen, H. Maeda, K. Kakimoto, P.X. Zhang, K. Watanabe and M. Motokawa, Effect of Ag-doping on texture development of $\text{Bi}2212$ bulk ceramics in high magnetic field, *J. Low Temperature Phys.* 117 (2000) 771-775
44. S. Yanagiya, G. Sazaki, S.D. Durbin, S. Miyashita, K. Nakajima, H. Komatsu, K. Watanabe, M. Motokawa, Effects of a magnetic field on the growth rate of tetragonal lysozyme crystals, *J. Crystal Growth*, 208 (2000) 645-650
45. T. Sato, Y. Yamada, S. Saijo, T. Nakaura, T. Hori, R. Hirose, N. Tanaka, G. Sazaki, K. Nakajima, N. Igarashi, M. Tanaka, Y. Matsuura, Enhancement in lysozyme crystal perfection under high magnetic field, *Acta Cryst.*, D56, (2000) 1079-1083
46. S. Mitani, H.L. Bai, Z.J. Wang, H. Fujimori and M. Motokawa, Physical vapor deposition in a high magnetic field, Proc. 3rd Int. Symp. Electromagnetic Processing of Materials (EPM2000), pp. 630-634, Nagoya 2000
47. N. Kitamura, M. Makihara, M. Hamai, T. Sato, I. Mogi, S. Awaji, K. Watanabe and M. Motokawa, Containerless melting of glass by magnetic levitation method, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) L324-L326
48. N. Kitamura and M. Motokawa, 強磁場環境を利用したガラスの無容器熔融 *New Glass* Vol.15, No.3 (2000) 38-41

49. Ultrapure materials, Chemical Engineering, February (2000) p23&25. (コラムのため著者無し)
50. M. Makihara, Quasi-Microgravity Environment and Development of Glass Materials, New Technology Japan, Vol.28, No.6 (2000) 18-24. (JETRO の PR 誌 : 解説)
51. N. Kitamura, M. Makihara, T. Sato, M. Hamai, I. Mogi, S. Awaji, K. Watanabe and M. Motokawa, Glass Spheres Formed by Magnetic Levitation Method, Journal of the Japan Society of Microgravity Application 17, Supplement (2000) 102 (Proceedings)
52. T. Sato, Y. Yamada, S. Saijo, T. Nakaura, T. Hori, R. Hirose, N. Tanaka, G. Sazaki, K. Nakajima, N. Igarashi, M. Tanaka, Y. Matsuura, Improvement in diffraction maxima in orthorhombic HEWL crystal grown under high magnetic field, J. Crystal Growth, in press
53. 本河光博、北村直之、「磁気浮上による無容器溶融」日本マイクログラビティ応用学会誌 17 (2000) 203-206
54. N. Kitamura, M. Makihara, T. Sato, M. Hamai, I. Mogi, S. Awaji, K. Watanabe and M. Motokawa, Glass spheres produced by magnetic levitation method, J. Non-Cryst. Solids, to be submitted.

2001 年

55. Motokawa, M., M. Hamai, T. Sato, I. Mogi, S. Awaji, K. Watanabe, N. Kitamura, and M. Makihara, Crystal Growth and Materials Processing in the Magnetic Levitation Condition. J. Mag. Mat. 226-230 (2001): 2090-2093.
56. Motokawa, M., M. Hamai, T. Sato, I. Mogi, S. Awaji, K. Watanabe, N. Kitamura, and M. Makihara. Magnetic Levitation Experiments in Tohoku University. Physica B 294-295 (2001): 729-735.
57. Hamai, M., I. Mogi, S. Awaji, K. Watanabe, and M. Motokawa. Alignment and Orientation of Diamagnetic Materials in Magnetic Levitation Condition. Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) L1336-L1339.
58. M. Motokawa, M. Hamai, T. Sato, I. Mogi, S. Awaji, K. Watanabe, N. Kitamura and M. Makihara, Crystal Growth and Materials Processing in the Magnetic Levitation Condition, J. Mag. Mat. 226-230 (2001) 2090-2093
59. M. Motokawa, M. Hamai, T. Sato, I. Mogi, S. Awaji, K. Watanabe, N. Kitamura and M. Makihara, Magnetic levitation experiments in Tohoku University, Physica B 294-295(2001) 729-7354
60. T. Sato, Y. Yamada, S. Saijo, T. Nakamura, T. Hori, R. Hirose, N. Tanaka, Maxima in Orthorhombic HEWL Crystal Grown under High Magnetic Field J. Crystal Growth, 232, 229 (2001)
61. M. Motokawa, N. Kitamura, I. Mogi, M. Hamai, S. Awaji and K. Watanabe, Materials Processing under Magnetic Levitation Condition, Proc. 4th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Ed. by S. Hanada et al. (The Japan Institute of Metals, 2001) pp281-284.
62. K. Watanabe, Y. Ma, S. Awaji and M. Motokawa, New Processing of the High Magnetic Field CVD for YBa₂Cu₃O₇ Films, Proc. 8th Annual Inter. Conf. on Composites Engineering (ICCE/8), edited by D. Hui, International Community for Composites Engineering and College of Engineering, University of New Orleans (2001) 975-976.
63. K. Watanabe, S. Awaji, K. Takahashi and M. Motokawa, Hybrid Magnets and Cryogen Free

- Superconducting Magnets Developed at the High-Field Laboratory for Superconducting Materials, *Physica B* 294-295 (2001) 541-546.
64. K. Watanabe and M. Motokawa, Development and Application of Multifilamentary (Nb,Ti)₃Sn Wires Stabilized with High Strength CuNb Composite, Proc. 38th Workshop of the INFN Eloisatron Project/Superconducting Materials for High Energy Colliders, edited by L. Cifarelli and L. Maritato, et al., Erice, Italy (2001) 136-142.
 65. K. Watanabe, YBa₂Cu₃O₇ Films Processed by CVD in High Magnetic Field Submitted to *Supercond. Sci. Tech.*
 66. K. Watanabe, Y. Ma, S. Awaji and M. Motokawa, Chemical Vapor Deposition in Magnetic Fields for High-Tc-Coated Conductors, Y. Ma, K. Watanabe, S. Awaji and M. Motokawa Proc. CEC/ICMC, submitted.
 67. Y. Ma, S. Awaji, K. Watanabe and M. Motokawa, On the Role of Silver Evaporation During YBa₂Cu₃O_{7-x} Film Processing, *Physica C*, submitted.
 68. K. Watanabe, Y. Ma, S. Awaji and M. Motokawa, New Processing of the High Magnetic Field CVD for YBa₂Cu₃O₇ Films Proc. 8th annual int. conf. on composites engineering, Ed. D. Hui, Tenerife, 2001, 975-976.
 69. Y. Ma, K. Watanabe, S. Awaji and M. Motokawa, Evaporation of Silver during Chemical Vapor Deposition Process for YBa₂Cu₃O₇ and its Effect on Microstructure, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 11 (2001) 6339-6343.
 70. Mogi, I., K. Watanabe, and M. Motokawa. Cation Effects on Magneto-electropolymerized Polypyrrole. *J. Electroanal. Chem.* 507 (2001): 198-201.
 71. Mogi, I., K. Watanabe, and M. Motokawa. Control of Electrochemical Reactions by a Magneto-electropolymerized Electrode. *Physica B* 294-295 (2001): 479-481.
 72. 茂木 巖、強磁場による磁気電気化学の新しい展開、*Rev. Polarography* 47 (2001): 3-16.
 73. I. Mogi, K. Watanabe, and M. Motokawa. Magneto-electrochemistry with a Conducting Polymer. *Materials Science in Static High Magnetic Fields*, Eds. K. Watanabe and M. Motokawa, Springer, Berlin, (2002): 301-311.
 74. I. Mogi, K. Watanabe and M. Motokawa, Magneto-electropolymerized Polypyrrole Film Electrode, Proc. 4th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Ed. by S. Hanada et al. (The Japan Institute of Metals, 2001) pp317-320.
 75. S. Awaji, K. Watanabe, M. Motokawa, A. Kuramochi, T. Fukase and K. Kimura, E-J Characteristics and Distribution of Local J_c for Melt-Textured Grown Bulk YBa₂Cu₃O₇ under High Magnetic Fields, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40 (2001) L330-L333.
 76. S. Awaji, K. Watanabe, Y. Ma, M. Motokawa, Preparation of YBCO Films by Chemical Vapor Deposition in Magnetic Field, *Physica B*, 294-295 (2001) 482-485.
 77. Y. Ma, K. Watanabe, S. Awaji and M. Motokawa, Growth and Superconducting Properties of YBa₂Cu₃O₇ Films on Silver Substrates by MOCVD in Magnetic Fields, *Physica C* 357-360 (2001) 726-729
 78. S. Awaji, K. Watanabe and M. Motokawa, Influence of a Magnetic Field on Melt Growth Process of YBa₂Cu₃O_x, *J. Crystal Growth*, 226 (2001) 83-87.
 79. Y. Ma, K. Watanabe, S. Awaji, H. Masumoto and M. Motokawa, Effect of Magnetic Field on Growth of YBa₂Cu₃O₇ Films on MgO Substrates by Metalorganic Chemical Vapor Deposition, *Physica C*, 353 (2001) 283-288.

80. S. Awaji, K. Watanabe, G. Nishijima, K. Takahashi, M. Motokawa, K. Jikihara and J. Sakuraba, Performance test of a CuNb reinforced (Nb, Ti)₃Sn coil fabricated by the react and wind method, IEEE Trans Appl. Supercond., submitted.
81. S. Awaji, K. Watanabe, M. Motokawa, A. Kuramochi, T. Fukase and K. Kimura, Characteristics and Distribution of Local J_c for Melt-Textured Grown Bulk YBa₂Cu₃O₇ under High Magnetic Fields, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) L330-L333.
82. S. Awaji, Y. Ma, K. Watanabe and M. Motokawa, Preparation of YBCO film by Chemical Vapor Deposition in High Magnetic Field, Proc. 5th Symposium on New Magneto-Science, 2001, Tsukuba, Ed. Tsukuba Magnet Lab., 247-248
83. S. Awaji, K. Watanabe and M. Motokawa, Thermal Differential Analysis on Melt Growth Process of YBCO Bulk, Proc. 5th Symposium on New Magneto-Science, 2001, Tsukuba, Ed. Tsukuba Magnet Lab., 23-24.
84. S. Awaji, K. Watanabe and M. Motokawa, Influence of a Magnetic Field on Melt Growth Process of YBa₂Cu₃O_x, J. Crystal Growth, 226 (2001) 83-87.
85. YW. Ma, K. Watanabe, S. Awaji and M. Motokawa, Surface Morphology and Growth Mechanism of YBa₂Cu₃O₇ Films by Chemical Vapor Deposition in a Magnetic Field, J. Cryst. Growth, 233 (2001) 483-489.
86. H. Maeda, W.P. Chen, T. Inaba, M. Sato, K. Watanabe and M. Motokawa, Texture development in Bi-based superconductors grown in high magnetic fields and its effect on transformation of Bi(Pb) 2212 to Bi(Pb) 2223, Physica C 354 (2001) 338-341
87. T. Sato, Y. Yamada, S. Saijo, T. Nakaura, T. Hori, R. Hirose, N. Tanaka, G. Sazaki, K. Nakajima, N. Igarashi, M. Tanaka, Y. Matsuura, Improvement in diffraction maxima in orthorhombic HEWL crystal grown under high magnetic field, J. Crystal Growth, in press.
88. Hasanudin, N. Kuroda and T. Sugimoto, Infrared study on the structural phase transition in (NMe₄)₂TCNQ₃, Synthetic Metals, 120, 1045-1046 (2001).
89. Hasanudin, N. Kuroda, T. Kagayama and T. Sugimoto, Infrared study on pressure-induced charge delocalization in Cs₂TCNQ₃ Proc. of International Conference on High Pressure Science and Technology, AIRAPT-18 (Beijing, 2001.7) in press.
90. Hasanudin, N. Kuroda, T. Kagayama, T. Sugimoto, I. Mogi, K. Watanabe and M. Motokawa, High pressure optical absorption in Cs₂TCNQ₃ complexes grown under magnetic field, Proc. 39th European High Pressure Research Group Meeting (Santander, 2001.9) in press.
91. N. Kuroda, T. Sugimoto, M. Hagiwara, Hasanudin, K. Ueda, T. Tada, H. Uozaki, N. Toyota, I. Mogi, K. Watanabe and M. Motokawa, Electronic properties of Cs₂TCNQ₃ crystals grown under magnetic field, Proc. 56th Yamada Conference: 4th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2001), (Rusutsu, 2001.9) in press. (invited)
92. Hasanudin, T. Kagayama, N. Kuroda and T. Sugimoto, High pressure optical absorption in organic semiconductors (NMe₄)₂TCNQ₃ and Cs₂TCNQ₃, Phys. Stat. Sol. (b) 223, 337-342 (2001) in press
93. H.L. Bai, S. Mitani, Z.J. Wang, H. Fujimori and M. Motokawa, Anomalous RF sputtering in a high magnetic field, The effect of high magnetic field on the growth of Fe-Si-O films Thin Solid Film, (2001) in press.
94. Y. Ma, K. Watanabe, S. Awaji, H. Masumoto and M. Motokawa, Effect of Magnetic Field on

Growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Films on MgO Substrates by Metalorganic Chemical Vapor Deposition, *Physica C*, submitted.

95. W.P. Chen, K. Watanabe, M. Motokawa and H. Maeda, Oriented crystal growth in Bi(Pb) 2223 bulks prepared with magnetic melt processing, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 11 (2001) 2842-2845
96. W.P. Chen, H. Maeda, K. Watanabe and M. Motokawa, Melting behavior of Ag-doped Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system studied by containerless melting-solidification in high magnetic field, *Physica C* 357-360 (2001) 726-729
97. N. Kitamura, M. Makihara, T. Sato, M. Hamai, I. Mogi, S. Awaji, K. Watanabe and M. Motokawa, Glass spheres melted by magnetic levitation method, *J. Non-Cryst. Solids*, 293-295 (2001) 624-629.

2002 年

98. 本河光博、強磁場を用いた物質の制御、*日本応用磁気学会誌* 26 (2002) 801-810
99. M. Motokawa, Magnetic Levitation」、*Materials Science in Static High Magnetic Fields*, K. Watanabe & M. Motokawa 編 Springer (2002) p.263-281,
100. 本河光博「強磁場をつくる」岩波講座 物理の世界 極限技術 3
101. K. Watanabe and M. Motokawa, Practical Application of High Temperature Superconductors, *Materials Science in Static High Magnetic Fields*, edited by K. Watanabe and M. Motokawa, Springer-Verlag, Berlin (2002) 55-65.
102. K. Watanabe, Y. Ma, S. Awaji and M. Motokawa, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Films Processed by CVD in High Magnetic Fields, *Supercond. Sci. Technol.* 15 (2002) 411-415
103. K. Watanabe, S. Awaji, K. Takahashi, G. Nishijima, M. Motokawa, Y. Sasaki, Y. Ishikawa, K. Jikihara and J. Sakuraba, Construction of the Cryogen-Free 23 T Hybrid Magnet, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 12 (2002) 678-681.
104. S. Awaji, K. Watanabe, G. Nishijima, K. Takahashi, M. Motokawa, K. Jikihara, H. Sugizaki and J. Sakuraba, Performance Test of a CuNb Reinforced $(\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Sn}$ Coil Fabricated by the React and Wind Method, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 12 (2002) 1697-1700.
105. Y. Ma, K. Watanabe, S. Awaji and M. Motokawa, MetalOrganic Chemical Vapor Deposition in Magnetic Fields for High-Tc-Coated Conductors, *Adv. Cryo. Eng.*, 48 (2002) 600-605.
106. Y. Ma, K. Watanabe, S. Awaji and M. Motokawa, Observation of Growth Mode Change Under a Magnetic Field in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, 65 (2002) 174528
107. H.Y. Wang, S. Mitani, H. Fujimori and M. Motokawa Preferential growth of α' -FeN films under a high magnetic field *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, L1075 (2002).
108. H.Y. Wang, S. Mitani, M. Motokawa and H. Fujimori Effect of high magnetic field on the morphology in soft magnetic α' -FeN films *J. Appl. Phys.*, submitted
109. T. Matsui, G. Sasaki, T. Sato, T. Ujihara, K. Fujiwara, N. Usami, N. Tanaka, K. Nakajima, Impurity effects on the quality of protein crystals evaluated by X-ray diffraction method: dependency on the supersaturation, *J. Crystal Growth*, submitted.
110. 佐崎 元、佐藤孝雄、松浦良樹、中嶋一雄、タンパク質の結晶化：磁場による高品質結晶の育成、*日本金属学会誌* 41, 481-488 (2002).
111. 佐崎 元、第5章 2.2 節 タンパク質（結晶成長）、北澤宏一 (ed.)、*磁気科学の新展開*、(アイピーシー、東京、2002 in press) .

112. Hasanudin, N. Kuroda, T. Kagayama, T. Sugimoto, I. Mogi, K. Watanabe, and M. Motokawa
High pressure optical absorption in Cs₂TCNQ₃ complexes grown under the influence of
magnetic field High Pressure Research, 22, 251-255 (2002).
113. H. Maeda, K. Ohya, M. Sato, W.P. Chen, K. Watanabe, M. Motokawa, A. Matsumoto, H.
Kumakura and J. Schwartz, Microstructure and critical current density of Bi2212 tapes grown
by magnetic melt-processing, Physica C to be published.
114. H. Maeda, P.S.P.S. Sastry, U.P. Trociewitz, J. Schwartz, K. Ohya, M. Sato, W.P. Chen, K.
Watanabe and M. Motokawa, Effect of magnetic field strength in melt-processing on texture
development and critical current density of Bi-oxide superconductors, Physica C to be
published.
115. 淡路 智、磁気科学の新展開、第5章 4.3 節 超伝導体、北澤宏一 (ed.) (アイピー
シー、東京、2002 in press) .
116. 淡路 智、馬 衍偉、渡辺和雄、本河光博、YBa₂Cu₃O₇ 膜の強磁場化学気相法におけ
る成長過程の磁場効果、まてりあ、2002, submitted.

(2) 特許出願 (国内 5 件 海外 2 件)

1. 渡辺和雄、本河光博、「補強材と安定化材とを兼ねた超伝導磁石およびその製造方法」、
平 10-339134 特許公報 3240323 (平成 13 年 10 月 19 日)
2. K. Watanabe, M. Motokawa, “Method of producing a superconducting magnet”, Date-July 15,
1999, Number 09353412 (United States Patent Application)
3. 渡辺和雄、本河光博「磁束フロー抵抗磁石およびビット板の製造方法」平 11-192643
4. K. Watanabe, M. Motokawa, “Magnetic flux flow resistive magnet”, Date July. 7, 2000,
Number 09612,063 (United States Patent Application), Date July 6, 2000, Number
00114062.3 (EU Patent Application)
5. 本河光博、渡辺和雄、淡路 智、茂木 巖、北村直之、牧原正記、「磁気力による疑似
微小重力場を利用した浮遊熔融」11-241337 特許公報 3053183 (平成 11 年 8 月 27 日)
科学技術振興事業団・工業技術院、PCT/JP00/03201
6. 渡辺和雄、本河光博「半超伝導ビット板の製造方法、及び半超伝導ビット板部材
の製造法」2000-392745
7. 渡辺和雄、本河光博「イットリウム系高温超伝導テープの製造方法」2001-139490

(3) 新聞報道等

新聞報道

1. 化学工業日報、1998 年 1 月 28 日、第 1 面、「強磁場で結晶配向制御」
2. 化学工業日報、2000 年 3 月 8 日、第 1 面、「タンパク質結晶、磁場で高品質化」
3. 読売新聞、2000 年 10 月 2 日、夕刊第 5 面、「立体構造を超伝導磁石で細かく分析」
4. 新聞発表：毎日新聞、朝日新聞、読売新聞、日経新聞、日刊工業新聞、神戸新聞他
(1999/12/08-09)

5. 科学新聞「科学技術振興事業団戦略的基礎研究推進事業 注目される研究成果から」
(2000/8/31)

受賞

1. 前田 弘 日本金属学会増本量賞、平成 11 年 3 月 29 日、日本金属学会
2. 前田 弘 本多記念賞、平成 13 年 5 月 11 日、本多記念会
3. 茂木 巖 第 11 回金属材料科学助成賞（平成 13 年度）「材料プロセスにおける強磁場効果の研究」

その他

テレビ報道：NHK（1999/12/09）