

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年4月2日(02.04.2015)



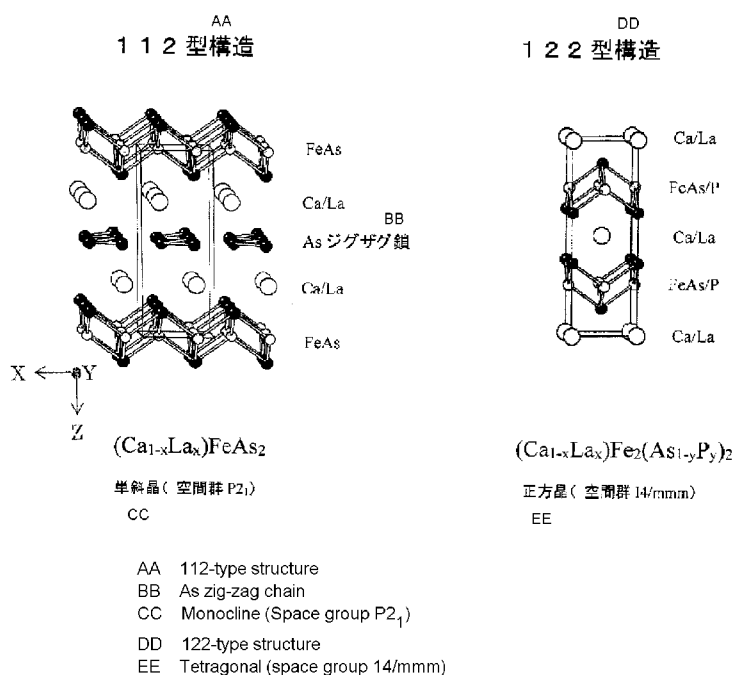
(10) 国際公開番号
WO 2015/045733 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 28/00 (2006.01) H01B 12/02 (2006.01)
C22C 1/00 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
C22C 1/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/072770
- (22) 国際出願日: 2014年8月29日(29.08.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-199997 2013年9月26日(26.09.2013) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人岡山大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION OKAYAMA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒7008530 岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号 Okayama (JP). 国立大学法人名古屋大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION NAGOYA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒4648601 愛知県名古屋市中千種区不老町1番 Aichi (JP). 国立大学法人東京工業大学(TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 澤 博(SAWA Hiroshi); 〒4648601 愛知県名古屋市中千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内 Aichi (JP). 片山 尚幸(KATAYAMA Naoyuki); 〒4648601 愛知県名古屋市中千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内 Aichi (JP). 細野 秀雄(HOSONO Hideo); 〒1528550 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 野原 実(NOHARA Minoru); 〒7008530 岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号 国立大学法人岡山大学内 Okayama (JP). 工藤 一貴(KUDO Kazutaka); 〒7008530 岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号 国立大学法人岡山大学内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 西 義之(NISHI Yoshiyuki); 〒2350033 神奈川県横浜市磯子区杉田1-17-1-704 西 特許事務所 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: IRON-CONTAINING SUPERCONDUCTIVE SUBSTANCE, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 鉄系超電導物質及びその製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an iron-containing superconductive substance comprising an interlayer substance having a low rare earth element content. A superconductive substance which is characterized by being represented by the chemical formula: $Ca_{1-x}R_xFeAs_2$, being of a $CaFeAs_2$ type, and having a crystal structure of a space group $P2_1$, wherein R represents at least one light rare earth element selected from La, Ce, Pr and Nd and the atomic ratio (x) is 0.08 to 0.24 inclusive (i.e., $0.08 \leq x \leq 0.24$). The $CaFeAs_2$ -type structure is a structure in which a FeAs layer and a $Ca_{1-x}R_xAs$ layer are laminated alternately, the $Ca_{1-x}R_xAs$ layer comprises a three-layer interlayer substance, i.e., (a $Ca_{1-x}R_x$ layer)-(an As_2 layer)-(a $Ca_{1-x}R_x$ layer), and R is doped to produce the superconductive substance.

(57) 要約: 希土類元素の含有率が少ない層間物質からなる鉄系超電導物質を提供すること。化学式 $Ca_{1-x}R_xFeAs_2$ で示され、 $CaFeAs_2$ 型で、空間群 $P2_1$ の結晶構造を有し、Rは、La、Ce、Pr、Ndから選ばれる少なくとも1つの軽希土類元素

であり、原子比 x が $0.08 \leq x \leq 0.24$ であることを特徴とする超電導物質。 $CaFeAs_2$ 型構造は、FeAs層と $Ca_{1-x}R_xAs$ 層の交互積層構造であり、 $Ca_{1-x}R_xAs$ 層が、 $Ca_{1-x}R_x$ 層- As_2 層- $Ca_{1-x}R_x$ 層の3層からなる層間物質であり、Rをドーピングすることにより前記超電導物質となる。

WO 2015/045733 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：鉄系超電導物質及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、鉄系超電導物質及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 2006年から2008年にかけて、東京工業大学の細野秀雄教授のグループにより、鉄系超電導物質が発見された（特許文献1～4、非特許文献1～3）。この発見を契機に、様々な鉄系超電導物質が開発された（非特許文献4）。

[0003] FeAs層を有する鉄系超電導物質は、超電導を担うFeAs層と層間物質が交互に積層した積層構造を特徴とする。この層間物質として、アルカリ金属イオン（Li、Na）、アルカリ土類金属イオン（Ca、Sr、Ba）、蛍石構造の酸化物RO（ただし、Rは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gdから選ばれる希土類元素の少なくとも1種）、蛍石構造のフッ化物AF（ただし、Aは、Ca、Sr、Baから選ばれるアルカリ土類元素の少なくとも1種）、ペロブスカイト構造及び岩塩構造からなる遷移金属酸化物（ $Sr_4V_2O_6$ など）などが知られている。

[0004] これらの層間物質のうち、蛍石構造の酸化物ROを層間物質としたRFeAsOが最も高い温度で超電導を示す。しかしながら、RFeAsOは、組成比で25%の希土類元素を含む。鉄系超電導物質を応用していく為には、高価な希土類元素の含有率が少ない層間物質を見出すことが望まれていた。

[0005] $AeFe_2As_2$ ($Ae=Ca, Sr, Ba$) は、非ドーブでは超電導を示さないが、希土類元素R ($R=La, Ce, Pr, Nd$) をドーブすることで超電導転移温度 (T_c) が40K以上の高い温度で超電導を示すことが報告されている（非特許文献5、6）。

[0006] 本発明者らは、FeAs面を有する鉄系超伝導体において、FeAs面のFeを部分的にPtに置換するとともに原子空孔を導入してコドーピングし

た鉄系超伝導体 $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x)_{2-\delta}\text{As}_2$ (x は、 $0.3 \leq x \leq 0.4$ 、 δ は、 $0.4 \leq \delta \leq 0.6$) に係る発明を特許出願した(特許文献5)。また、本発明者らは、 CaFe_2As_2 にL aとPを同時ドーピングすることで T_c が45 Kの超電導が発現することを報告した(非特許文献7)。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2007-320829号公報
特許文献2：W02009/104611
特許文献3：特開2009-234847号公報
特許文献4：W02010/007929
特許文献5：特開2012-66960号公報

非特許文献

- [0008] 非特許文献1：Y. Kamihara, et al., J. Am. Chem. Soc. 128, 10012(2006)
非特許文献2：Y. Kamihara, et al., J. Am. Chem. Soc. 130, 3296(2008)
非特許文献3：H. Takahashi, et al., Nature 453, 376-378(15 May 2008)
非特許文献4：S. Fujitsu, et al., International Materials Reviews VOL. 57, No. 6, 311-327(2012)
非特許文献5：S. R. Saha, et al. Phys. Rev. B 85, 024525(2012)
非特許文献6：B. Lv, et al. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 108, 15705-15709(2011)
非特許文献7：K. Kudo, et al., Scientific Reports, 3:1478 DOI:10.1038/srep01478, Published 18 March 2013

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は、希土類元素の含有率が少ない層間物質からなる鉄系超電導物質を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明の鉄系超電導物質は、化学式 $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{FeAs}_2$ (ただし、RはL

a、Ce、Pr、Ndから選ばれる少なくとも1つの希土類元素である。また、 $0.08 \leq x \leq 0.24$ である。)で示される化合物によって提供される。この化合物は、FeAs層と $Ca_{1-x}R_xAs$ 層の交互積層構造からなる $CaFeAs_2$ 型構造(空間群 $P2_1$)をとる。層間物質は、 $Ca_{1-x}R_x$ 層- As_2 層- $Ca_{1-x}R_x$ 層の3層からなる $Ca_{1-x}R_xAs$ 層である。

[0011] 前記の化合物において、Caサイトに軽希土類元素Rをドーピングすることにより、 $CaFeAs_2$ 型構造が安定化される。さらに、軽希土類元素Rをドーピングすることにより、FeAs層にキャリアが注入され、超電導が発現する。

[0012] すなわち、本発明は、(1)化学式 $Ca_{1-x}R_xFeAs_2$ で示され、 $CaFeAs_2$ 型で、空間群 $P2_1$ の結晶構造を有し、Rは、La、Ce、Pr、Ndから選ばれる少なくとも1つの軽希土類元素であり、原子比xが $0.08 \leq x \leq 0.24$ であることを特徴とする超電導物質、である。

[0013] また、本発明は、(2)前記 $CaFeAs_2$ 型構造は、FeAs層と $Ca_{1-x}R_xAs$ 層の交互積層構造であり、 $Ca_{1-x}R_xAs$ 層が、 $Ca_{1-x}R_x$ 層- As_2 層- $Ca_{1-x}R_x$ 層の3層からなる層間物質であり、Rは、La、Ce、Pr、Ndから選ばれる少なくとも1つの軽希土類元素であり、Rをドーピングすることにより前記超電導物質となることを特徴とする層状化合物、である。

[0014] また、本発明は、(3)原料として、Caの粒又は粉末、前記R元素の粒又は粉末、FeAsの粒又は粉末、Asの粒又は粉末を組成比が $Ca_{1-x}R_xFeAs_2$ (ただし、 $0.08 \leq x \leq 0.24$)となるように秤量し、混合し、混合粒又は混合粉末を不活性雰囲気又は真空中、 $1050^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ で熔融して合成反応させることを特徴とする上記(1)の超電導物質の製造法、である。

[0015] $CaFe_2As_2$ にLaとPを同時ドーピングした超電導物質は、5つの元素を用いるため試薬の調合が煩雑であり、また、可燃性のPを用いるという問題があった。本発明は、可燃性のPを用いることなく超電導物質を得る点に特徴がある。

[0016] また、 $CaFe_2As_2$ にLaとPを同時ドーピングした超電導物質は、全て

のAsがFeAs層に属しており、Asの価数はマイナス3である。一方で、本発明の $Ca_{1-x}R_xFeAs_2$ では、FeAs超電導層に属するAsの価数はマイナス3であるが、層間物質に属するAsの価数はマイナス1となる。これは、層間物質のAsが隣接するAsと直接化学結合を作るジグザグ1次元鎖の構造をとるからである（Zintlの化学）。一方で、FeAs超電導層のAsは、Asとの直接の化学結合を形成しないため、価数はマイナス3となる。

発明の効果

[0017] 本発明は、公知の鉄系層状化合物からなる超電導体と異なり、層間物質 $Ca_{1-x}R_xAs$ を含む新しい化合物群の $T_c = 20\text{K}$ 級～ 35K 級の鉄系超電導物質を提供する。この鉄系超電導物質は、希土類元素の含有率を低くできるので、安価に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の鉄系超電導物質を提供する112型構造の層状化合物（左側図）と公知の122型構造の層状化合物（右側図）の結晶構造である。

[図2]実施例1で得られた単結晶試料の電気抵抗率の温度変化を示すグラフである。

[図3]実施例1で得られた単結晶試料の磁化率の温度変化を示すグラフである。

[図4]比較例1で得られた単結晶試料の磁化率の温度変化を示すグラフである。

[図5]実施例2で得られた単結晶試料の磁化率の温度変化を示すグラフである。

[図6]実施例3で得られた単結晶試料の磁化率の温度変化を示すグラフである。

[図7]実施例4で得られた単結晶試料の磁化率の温度変化を示すグラフである。

[図8]実施例5で得られた単結晶試料の超電導転移温度を示すグラフである。

発明を実施するための形態

- [0019] 本発明の鉄系超電導物質は、化学式 $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{FeAs}_2$ （ただし、RはLa、Ce、Pr、Ndから選ばれる少なくとも1つの軽希土類元素である。また、 $0.08 \leq x \leq 0.24$ である。）で示される化合物によって提供される。
- [0020] 図1の左側図に、本発明の鉄系超電導物質を提供する CaFeAs_2 で示される層状化合物の結晶構造を示す。 CaFeAs_2 で示される112型構造の化合物は、超電導層のFeAs層と、層間物質のCaAs層とが交互に重なる構造であり、単斜晶（空間群 $P2_1$ ）である。層間物質のCaAs層は、Ca層、Asのジグザク鎖からなるAs層、Ca層が積層した3層の積層構造からなる。一方で、 AeFe_2As_2 （ $\text{Ae} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ）で示される公知の122型構造の化合物は、図1の右側図に示すように、超電導層のFeAs層と、層間物質のCa層とが交互に重なる構造であり、正方晶（空間群 $14/mmm$ ）である。すなわち、公知の122型構造の化合物の層間物質はAeからなる1層の構造である。
- [0021] RFeAsO （ $\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ）で示される公知の化合物は、いずれの希土類元素Rを用いても超電導を示す。これは、これらの希土類のイオン半径がほぼ等しいこと、共通して3価の価数を取ること、4f電子の数が異なるが原子核の近くに局在するので化学結合に関与しないことによる。希土類元素Rの作用は、 $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{FeAs}_2$ においても同様であると考えられる。
- [0022] CaFeAs_2 化合物のCaサイトに軽希土類元素Rをドーピングすると超電導を示す。軽希土類元素Rは、La、Ce、Pr、Ndから選ばれる少なくとも1つであり、これらの元素は、Caとイオン半径が近い点で望ましい。R元素のドーピングによって、層間物質は、 $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x$ 層—As層— $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x$ 層の3層からなる $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{As}$ 層となる。
- [0023] $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{FeAs}_2$ のxで示される軽希土類元素Rの濃度は、 $0.08 \leq x \leq 0.24$ 、すなわちCaに対して8～24原子%程度、好ましくは0.1

$0 \leq x \leq 0.22$ 、すなわち10原子%以上、22原子%以下程度である。8原子%未満では CaFeAs_2 型構造がほとんど得られず、当該化合物の合成時に多量の不純物 FeAs が析出する。25原子%以上では超電導を示さない。 x が0.1~0.15、すなわちCaに対して10~15原子%程度で T_c が最も高く、 x の値が増えると T_c が低下する。

[0024] RとしてCaとイオン半径が最も近いLaを用いた場合、15原子%程度の濃度で超電導転移温度(T_c)が最も高い温度になる。

[0025] また、本発明の鉄系超電導物質は、原料として、Caの粒又は粉末、R元素の粒又は粉末、 FeAs の粒又は粉末、Asの粒又は粉末を $1-x : x : 1 : 1$ ($0.08 \leq x \leq 0.24$)の割合で混合し、混合粒又は混合粉末を不活性雰囲気又は真空中で加熱して溶融し、合成反応させることで $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{FeAs}_2$ を製造することができる。 FeAs の粒又は粉末の代わりにFeとAsの粒又は粉末を用いて、Ca、R、Fe、Asを $1-x : x : 1 : 2$ の割合で混合しても良い。なお、粒又は粉末は、混合に適するものであれば、その形状、サイズなどは限定されない。

[0026] 原料の粒又は粉末を混合して混合粒又は混合粉末を作製した後、当該混合粒又は混合粉末を加熱炉に入れて溶融し、合成反応させてから凝固することにより鉄系超電導体が得られる。反応容器として石英ガラス管を用いる場合には、Caが石英ガラス管と反応することを防ぐために、混合粒又は混合粉末をアルミナ坩堝へ入れ、これを石英ガラス管に入れて真空封入することが好ましい。

[0027] 混合粒又は混合粉末を合成反応させることができるのであれば、加熱、冷却条件は適宜調整してよい。例えば、 800°C 以上の温度で合成反応させることで超電導物質を得ることができるが、好ましくは、 $1050^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ で溶融する。例えば、20時間以上かけて 1100°C まで昇温し、 1100°C から 1050°C まで加熱炉内で数十時間かけて溶融物を徐冷することが好ましい。その後、加熱炉内で自然冷却すればよい。

実施例 1

- [0028] 出発原料にCa粒、La粉末、FeAs粉末、As粒を用い、組成比が $Ca_{0.9}La_{0.1}FeAs_2$ となるように秤量した。
- [0029] La粉末とFeAs粉末をメノウ乳鉢で混合した。これをCa粒とAs粒と共にアルミナ坩堝（内径6mm、長さ60mm）に入れ、さらに石英ガラス管（内径11mm、肉厚1mm）に入れて真空封管した。これを電気炉に入れて、以下のように加熱処理を行った。室温から700℃まで15時間かけて上げた。700℃で3時間保持した。700℃から1100℃まで9時間かけて上げた。1100℃から1050℃まで40時間かけて徐冷した。その後、1050℃から室温まで炉冷した。
- [0030] 上記方法により、1mm×1mm×0.1mm程度の $Ca_{0.9}La_{0.1}FeAs_2$ 単結晶が得られた。不純物として、FeAsとLaAsが生成した。
- [0031] 図2に、上記方法により得られた $Ca_{0.9}La_{0.1}FeAs_2$ 単結晶の電気抵抗率の温度依存性を示す。約38Kで電気抵抗が減少しはじめ、約35Kでゼロ抵抗を示した。
- [0032] 図3に、上記方法により得られた $Ca_{0.9}La_{0.1}FeAs_2$ 単結晶の磁化率の温度依存性を示す。約35K以下で負の値を示した。このように、この単結晶は T_c が約35Kであることが分かる。

[比較例1]

- [0033] 実施例1で用いた組成比の代わりに $Ca_{0.5}La_{0.5}FeAs_2$ となるように秤量した以外は、実施例1と同じ条件で $Ca_{0.5}La_{0.5}FeAs_2$ 単結晶が得られた。不純物として、FeAsとLaAsが生成した。
- [0034] 図4に、上記方法により得られた $Ca_{0.5}La_{0.5}FeAs_2$ 単結晶の磁化率の温度依存性を示す。磁化率は負の値を示さなかった。このように、LaがCaに対して50原子%の単結晶は超電導を示さないことが分かる。

実施例 2

- [0035] 実施例1で用いたLa粉末の代わりにCe粉末を用いた以外は、実施例1と同じ条件で $Ca_{0.9}Ce_{0.1}FeAs_2$ 単結晶が得られた。不純物として、FeAsとCeAsが生成した。

[0036] 図5に、上記方法により得られた $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeAs}_2$ 単結晶の磁化率の温度依存性を示す。約20K以下で負の値を示した。このように、この単結晶は T_c が約20Kであることが分かる。

実施例 3

[0037] 実施例1で用いたLa粉末の代わりにPr粉末を用いた以外は、実施例1と同じ条件で $\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{FeAs}_2$ 単結晶が得られた。不純物として、FeAsとPrAsが生成した。

[0038] 図6に、上記方法により得られた $\text{Ca}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{FeAs}_2$ 単結晶の磁化率の温度依存性を示す。約21K以下で負の値を示した。このように、この単結晶は T_c が約20Kであることが分かる。

実施例 4

[0039] 実施例1で用いたLa粉末の代わりにNd粉末を用いた以外は、実施例1と同じ条件で $\text{Ca}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{FeAs}_2$ 単結晶が得られた。不純物として、FeAsとNdAsが生成した。

[0040] 図7に、上記方法により得られた $\text{Ca}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{FeAs}_2$ 単結晶の磁化率の温度依存性を示す。約12K以下で負の値を示した。このように、この単結晶は T_c が約12Kであることが分かる。

実施例 5

[0041] 実施例1で用いた組成比の代わりに $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{FeAs}_2$ においてxの値が0.15、0.16、0.19、0.21、0.22の各組成比で秤量した以外は、実施例1と同じ条件で単結晶を製造した。図8に、磁化率より決定した超電導転移温度と、蛍光X線分析により決定したLa量の関係を示す。La分析値 $x=0.15$ の単結晶は T_c が約35Kであることが分かる。Laの分析値がさらに増加すると、 T_c が低下し、La分析値 $x=0.22$ の単結晶は T_c が約22Kであることが分かる。La分析値 $x=0.25$ の単結晶は超電導を示さなかった。

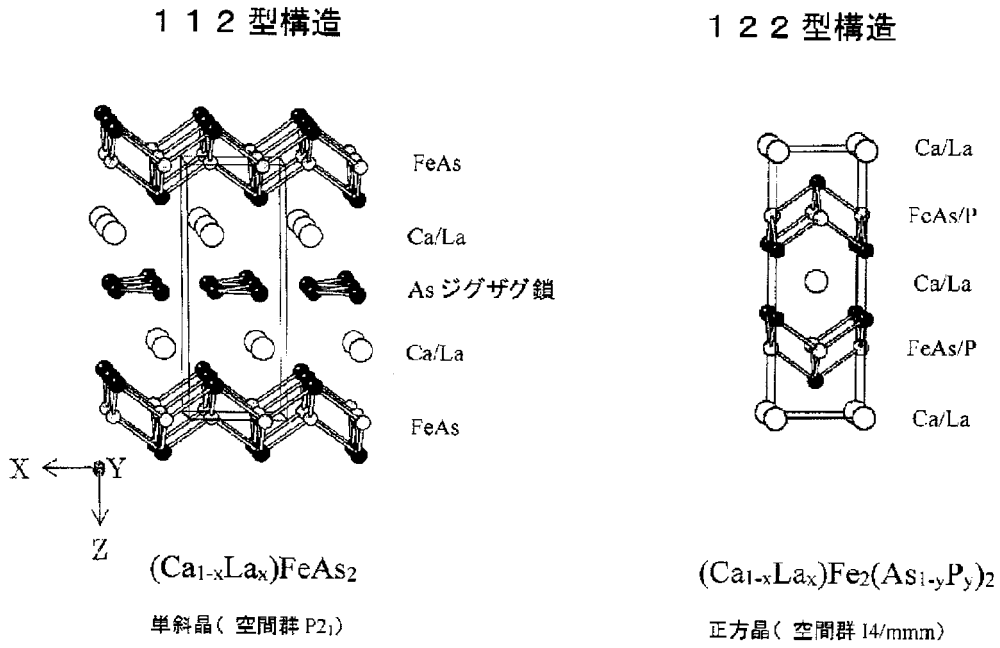
産業上の利用可能性

[0042] 本発明の鉄系超電導物質は、従来の鉄系超電導物質に較べて、希土類元素の含有量が少ないため、安価に製造できる $T_c = 10\text{K}$ 級～ 30K 級の超電導物質を提供することができる。この超電導物質は、循環型冷凍機と組み合わせて、小型モーター材料、MRI-CT用磁石などへの用途がある。

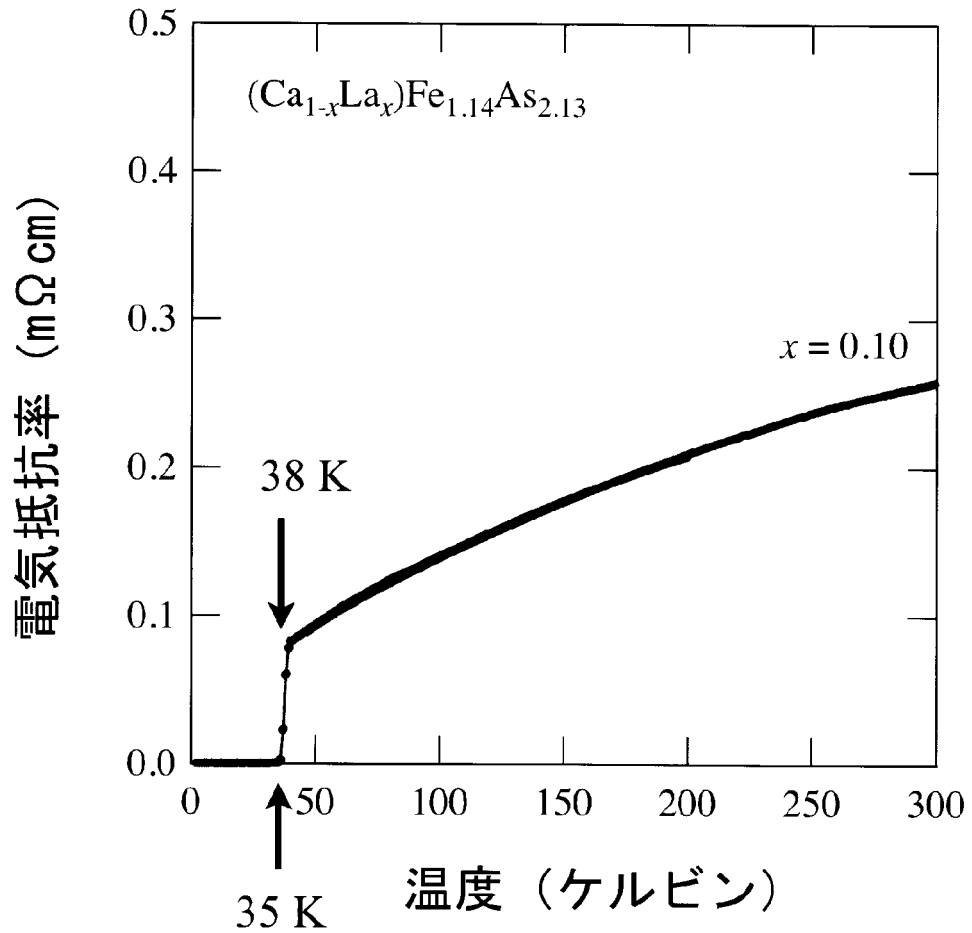
請求の範囲

- [請求項1] 化学式 $Ca_{1-x}R_xFeAs_2$ で示され、 $CaFeAs_2$ 型で、空間群 $P2_1$ の結晶構造を有し、 R は、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd から選ばれる少なくとも1つの軽希土類元素であり、原子比 x が $0.08 \leq x \leq 0.24$ であることを特徴とする超電導物質。
- [請求項2] 前記 $CaFeAs_2$ 型構造は、 $FeAs$ 層と $Ca_{1-x}R_xAs$ 層の交互積層構造であり、 $Ca_{1-x}R_xAs$ 層が、 $Ca_{1-x}R_x$ 層- As_2 層- $Ca_{1-x}R_x$ 層の3層からなる層間物質であり、 R は、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd から選ばれる少なくとも1つの軽希土類元素であり、 R をドーピングすることにより前記超電導物質となることを特徴とする層状化合物。
- [請求項3] 原料として、 Ca の粒又は粉末、前記 R 元素の粒又は粉末、 $FeAs$ の粒又は粉末、 As の粒又は粉末を組成比が $Ca_{1-x}R_xFeAs_2$ （ただし、 $0.08 \leq x \leq 0.24$ ）となるように秤量し、混合し、混合粒又は混合粉末を不活性雰囲気又は真空中、 $1050^\circ C \sim 1100^\circ C$ で熔融して合成反応させることを特徴とする請求項1に記載の超電導物質の製造法。

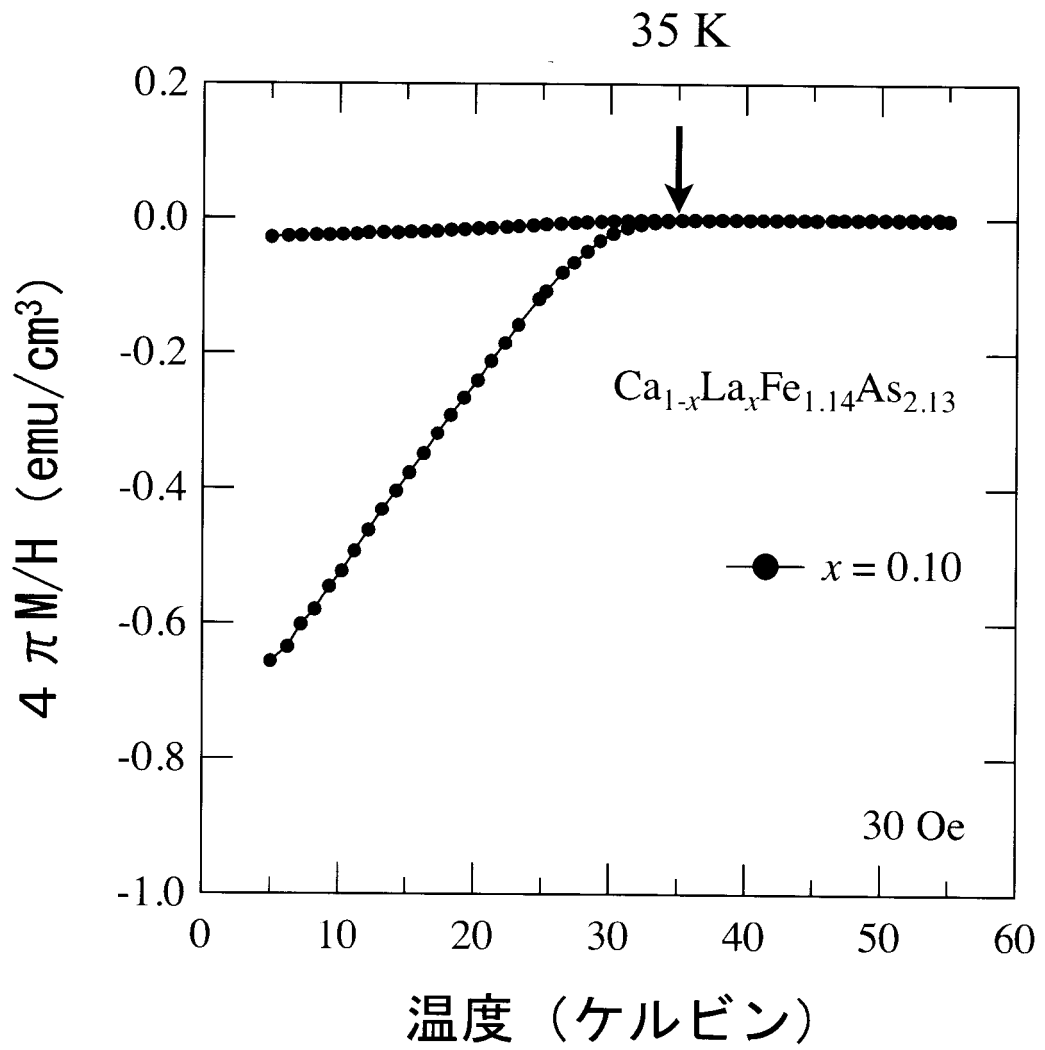
[図1]



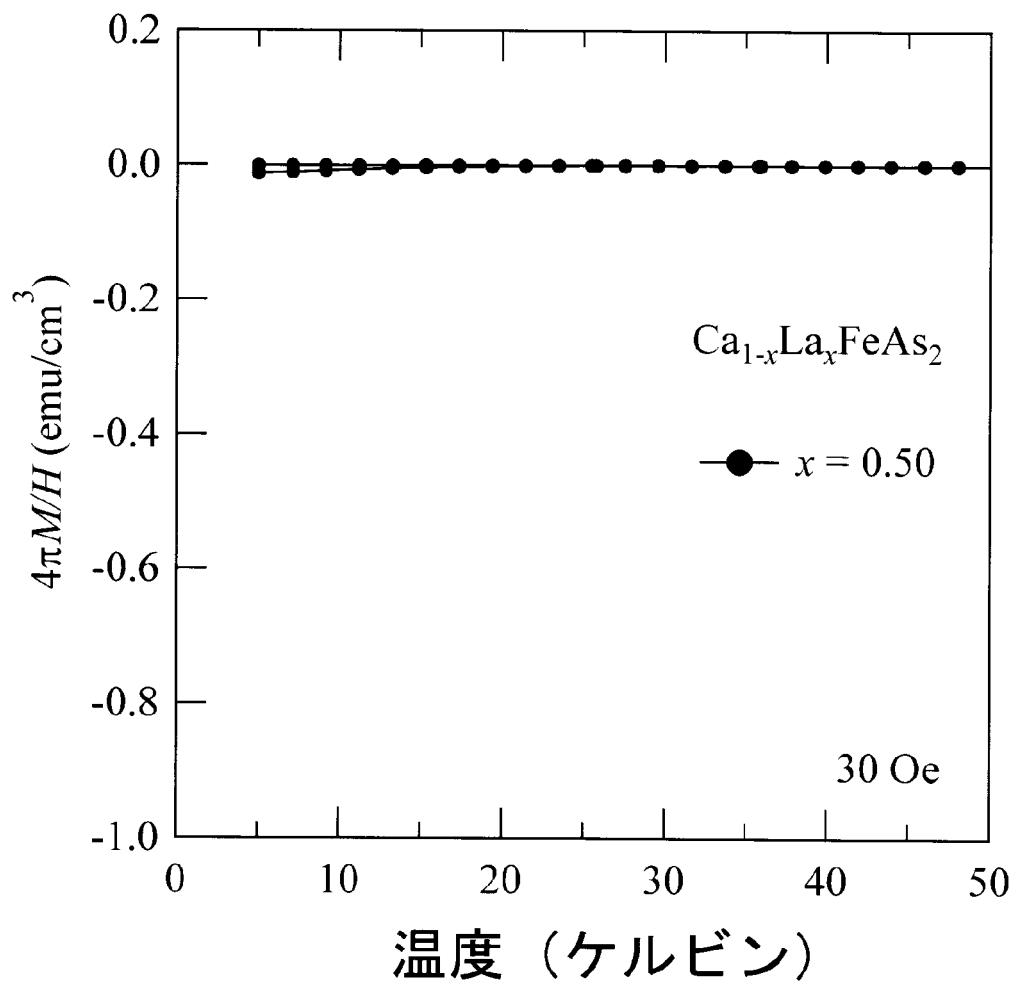
[図2]



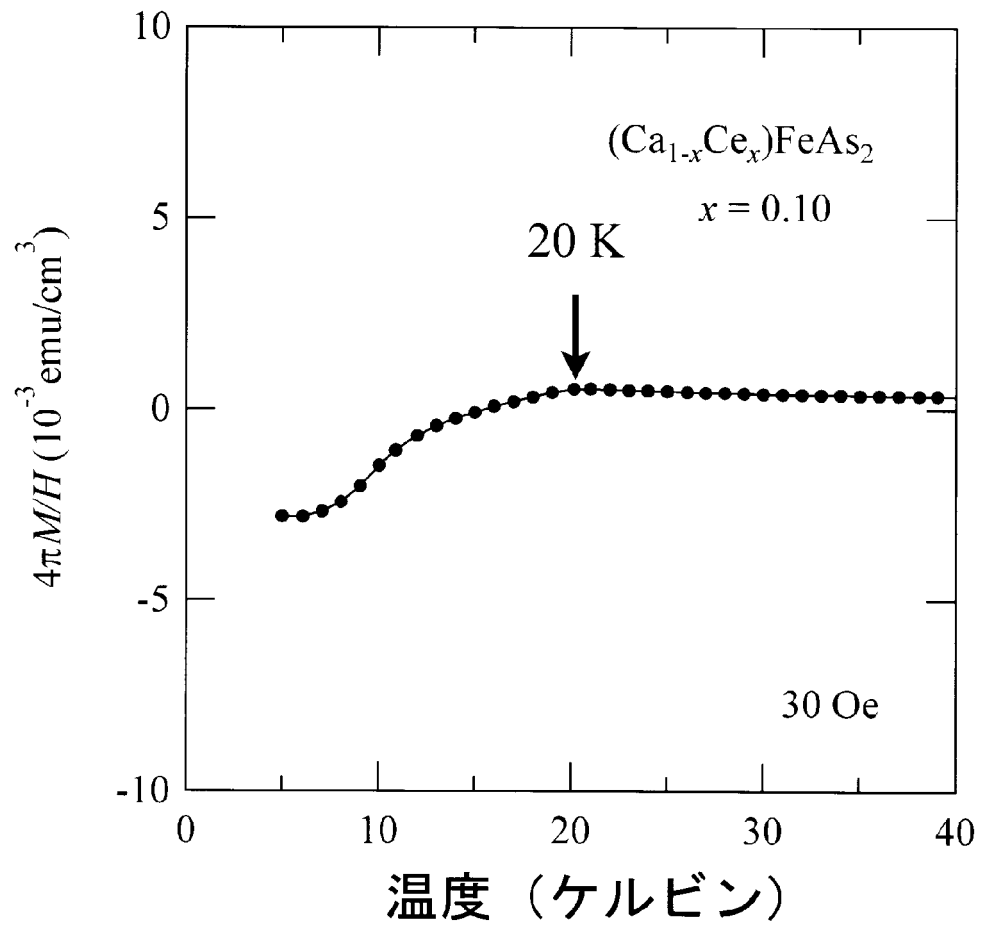
[図3]



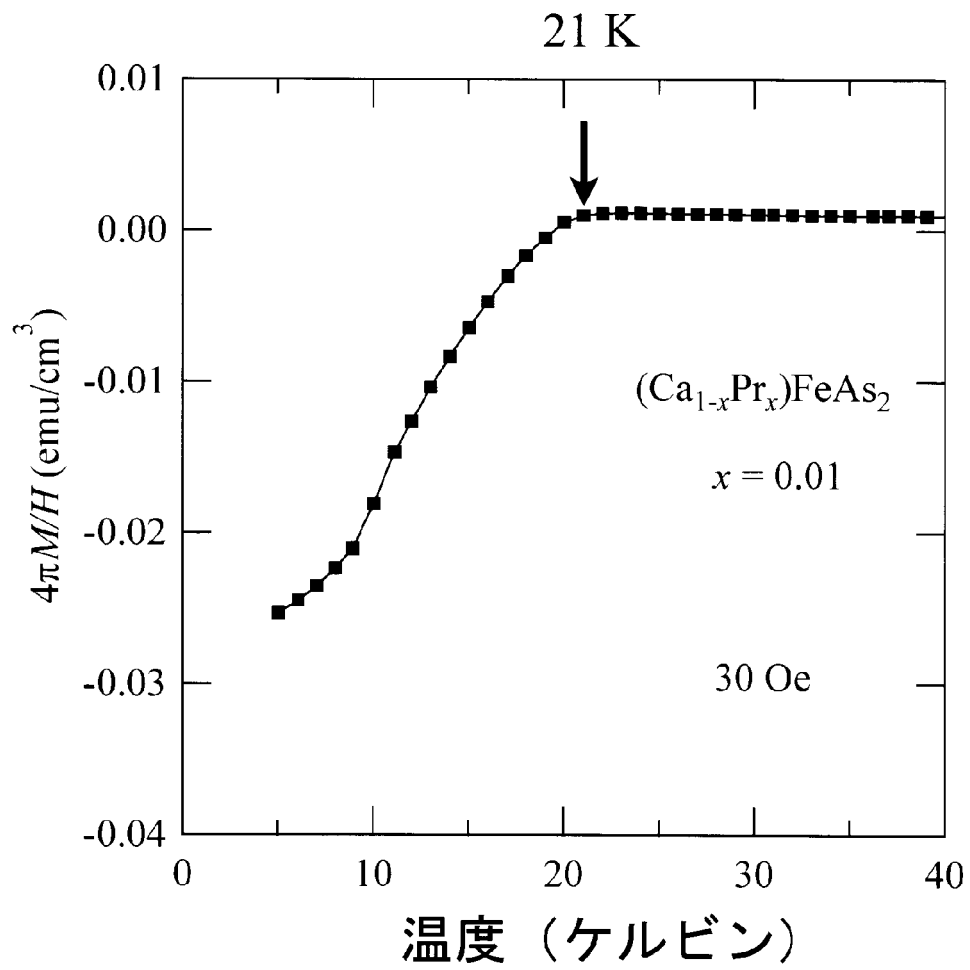
[図4]



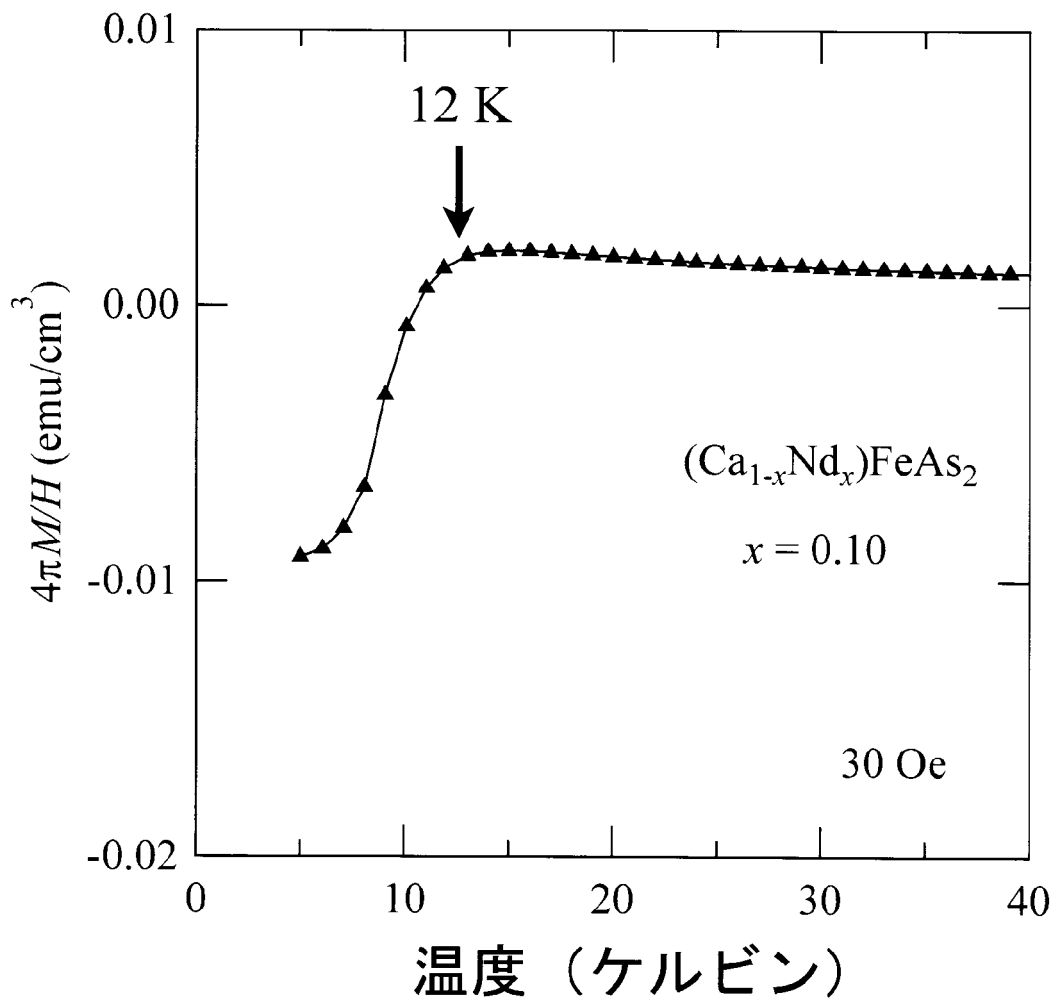
[図5]



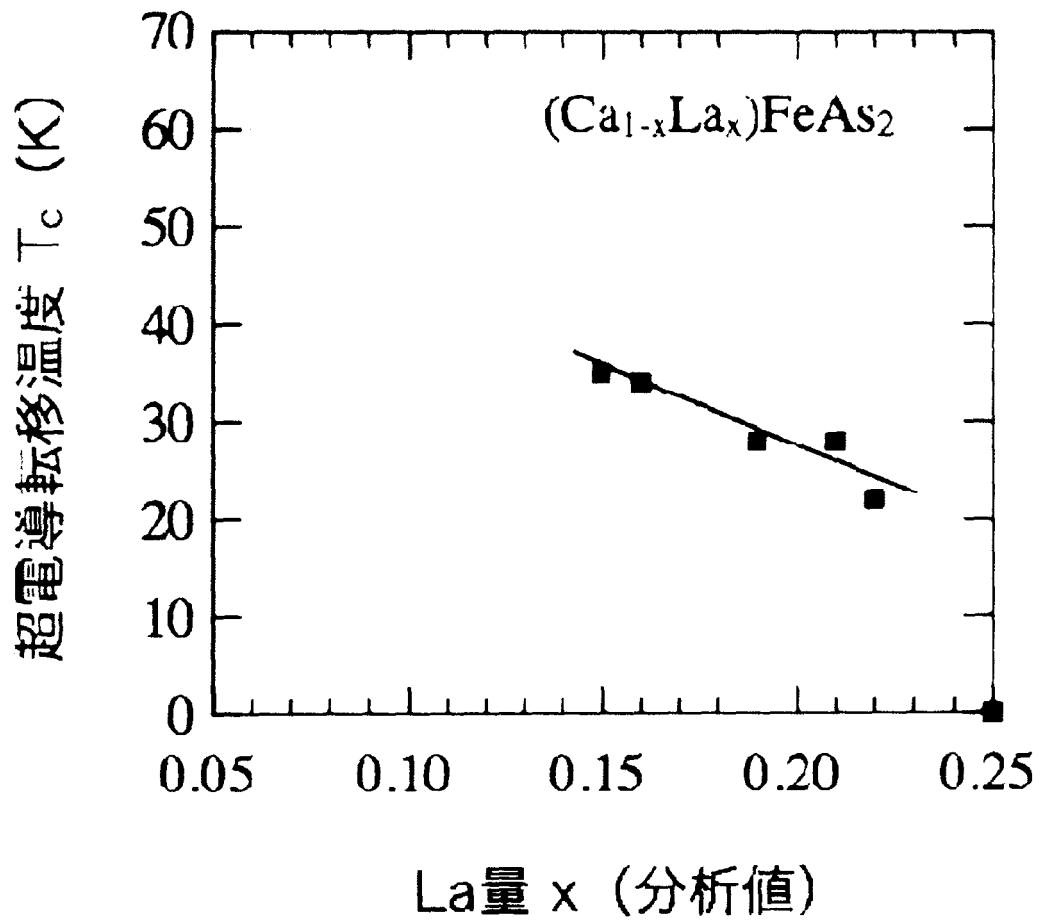
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/072770

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C22C28/00(2006.01)i, C22C1/00(2006.01)i, C22C1/02(2006.01)i, H01B12/02(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C22C28/00, C22C1/00, C22C1/02, H01B12/02, H01B13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
Science Direct, JSTPlus(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-234847 A (Japan Science and Technology Agency), 15 October 2009 (15.10.2009), entire text & US 2011/0045985 A1 & WO 2009/119216 A1	1-3
A	JP 2012-066960 A (Okayama University), 05 April 2012 (05.04.2012), entire text (Family: none)	1-3
A	WO 2010/007929 A1 (Japan Science and Technology Agency), 21 January 2010 (21.01.2010), entire text & US 2011/0111965 A1 & WO 2010/007929 A1	1-3

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 19 November, 2014 (19.11.14)	Date of mailing of the international search report 02 December, 2014 (02.12.14)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/072770

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/104611 A1 (Japan Science and Technology Agency), 27 August 2009 (27.08.2009), entire text & US 2011/0002832 A1	1-3
A	WO 2012/018850 A1 (BROOKHAVEN SCIENCE ASSOCIATES, LLC), 09 February 2012 (09.02.2012), entire text & US 2013/0196856 A1 & EP 2601693 A	1-3
A	J. H. Shim et al., Density-functional calculations of the electronic structures and magnetism of the pnictide superconductors BaFeAs ₂ and BaFeSb ₂ , PHYSICAL REVIEW B, 2009.02.02, Vol.79, p.060501-1-060501-4	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C22C28/00(2006.01)i, C22C1/00(2006.01)i, C22C1/02(2006.01)i, H01B12/02(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C22C28/00, C22C1/00, C22C1/02, H01B12/02, H01B13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2014年
 日本国実用新案登録公報 1996-2014年
 日本国登録実用新案公報 1994-2014年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）
 Science Direct
 JSTPlus(JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-234847 A（独立行政法人科学技術振興機構）2009.10.15, 全文 & US 2011/0045985 A1 & WO 2009/119216 A1	1-3
A	JP 2012-066960 A（国立大学法人 岡山大学）2012.04.05, 全文（ファミリーなし）	1-3
A	WO 2010/007929 A1（独立行政法人科学技術振興機構）2010.01.21, 全文 & US 2011/0111965 A1 & WO 2010/007929 A1	1-3

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 19.11.2014	国際調査報告の発送日 02.12.2014
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 川村 裕二	4K	3349
	電話番号 03-3581-1101 内線 3435		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2009/104611 A1 (独立行政法人科学技術振興機構) 2009. 08. 27, 全文 & US 2011/0002832 A1	1-3
A	WO 2012/018850 A1 (BROOKHAVEN SCIENCE ASSOCIATES, LLC) 2012. 02. 09, 全文 & US 2013/0196856 A1 & EP 2601693 A	1-3
A	J. H. Shim et al., Density-functional calculations of the electronic structures and magnetism of the pnictide superconductors BaFeAs ₂ and BaFeSb ₂ , PHYSICAL REVIEW B, 2009. 02. 02, Vol. 79, p. 060501-1-060501-4	1-3