

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02009/104611

発行日 平成23年6月23日 (2011.6.23)

(43) 国際公開日 平成21年8月27日 (2009.8.27)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)			
CO1G	1/00	(2006.01)	CO1G	1/00	S	4G002
CO1B	25/08	(2006.01)	CO1B	25/08	Z	4G047
CO1G	49/00	(2006.01)	CO1G	49/00	D	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)

出願番号	特願2009-554329 (P2009-554329)	(71) 出願人	503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2009/052714	(74) 代理人	100108671 弁理士 西 義之
(22) 国際出願日	平成21年2月17日 (2009.2.17)	(72) 発明者	細野 秀雄 神奈川県大和市中央林間4-9-13-301
(31) 優先権主張番号	特願2008-35977 (P2008-35977)	(72) 発明者	神原 陽一 東京都町田市成瀬台2-21-18
(32) 優先日	平成20年2月18日 (2008.2.18)	(72) 発明者	平野 正浩 東京都世田谷区松原5-5-6
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	神谷 利夫 神奈川県川崎市高津区溝口2-23-5モ ナーク溝の口111207号

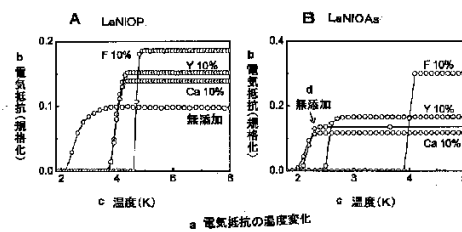
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超伝導化合物及びその製造方法

(57) 【要約】

化学式 $L_n T M O P h [L n]$ は、Y 及び希土類金属元素 (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) の少なくとも一種であり、TM は、遷移金属元素 (Fe, Ru, Os, Ni, Pd, Pt) の少なくとも一種であり、Pn は、プニクタイト元素 (N, P, As, Sb) の少なくとも一種である。] で示され、 $ZrCuSiAs$ 型 (空間群 $P4/nmm$) の結晶構造を有し、該化合物の酸素イオンを一価の陰イオン (F^- , Cl^- , Br^-) の少なくとも一種で一部置換した構造か、Ln イオンを四価の金属イオン (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , C^{4+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Pb^{4+}) の少なくとも一種で一部置換した構造か、又は Ln イオンを二価の金属イオン (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) の少なくとも一種で一部置換した構造を有し、置換量に応じて T_c が制御され得る超伝導化合物。

【図10】



a ELECTRICAL RESISTIVITY CHANGE WITH TEMPERATURE
b ELECTRICAL RESISTIVITY (NORMALIZATION)
c TEMPERATURE (K)
d NO ADDITION

【特許請求の範囲】

【請求項1】

化学式 $L_n T M O P h$ [ここで、 L_n は、 Y 及び希土類金属元素 ($La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) の少なくとも一種であり、 TM は、遷移金属元素 (Fe, Ru, Os, Ni, Pd, Pt) の少なくとも一種であり、 P_n は、プニクタイト元素 (N, P, As, Sb) の少なくとも一種である。] で示され、 $ZrCuSiAs$ 型 (空間群 $P4/nmm$) の結晶構造を有する化合物の酸素イオンを一価の陰イオン (F^-, Cl^-, Br^-) の少なくとも一種で一部置換した構造を有し、超伝導転移を示すことを特徴とする超伝導化合物。

【請求項2】

化学式 $L_n T M O P h$ [ここで、 L_n は、 Y 及び希土類金属元素 ($La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) の少なくとも一種であり、 TM は、遷移金属元素 (Fe, Ru, Os, Ni, Pd, Pt) の少なくとも一種であり、 P_n は、プニクタイト元素 (N, P, As, Sb) の少なくとも一種である。] で示され、 $ZrCuSiAs$ 型 (空間群 $P4/nmm$) の結晶構造を有する化合物の L_n イオンを四価の金属イオン ($Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, C^{4+}, Si^{4+}, Ge^{4+}, Sn^{4+}, Pb^{4+}$) の少なくとも一種で一部置換した構造を有し、超伝導転移を示すことを特徴とする超伝導化合物。

【請求項3】

化学式 $L_n T M O P h$ [ここで、 L_n は、 Y 及び希土類金属元素 ($La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) の少なくとも一種であり、 TM は、遷移金属元素 (Fe, Ru, Os, Ni, Pd, Pt) の少なくとも一種であり、 P_n は、プニクタイト元素 (N, P, As, Sb) の少なくとも一種である。] で示され、 $ZrCuSiAs$ 型 (空間群 $P4/nmm$) の結晶構造を有する化合物の L_n イオンを二価の金属イオン ($Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) の少なくとも一種で一部置換した構造を有し、超伝導転移を示すことを特徴とする超伝導化合物。

【請求項4】

L_n が La, Y, Lu の少なくとも一種であり、 TM が Ni 又は Fe であり、 Ph が P, As, Sb の少なくとも一種であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の超伝導化合物。

【請求項5】

L_n が Sm であり、 TM が Ni 又は Fe であり、 Ph が P 又は As であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の超伝導化合物。

【請求項6】

化学式 $L_n T M O P h$ で示される化合物が $LaFeOAs$ であり、一価の陰イオンが F^- (フッ素イオン) であり、酸素イオンを4原子%以上20原子%以下の該 F^- で置換したことを特徴とする請求項1記載の超伝導化合物。

【請求項7】

化学式 $L_n T M O P h$ [ここで、 L_n は、 Y 及び希土類金属元素 ($La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) の少なくとも一種であり、 TM は、遷移金属元素 (Fe, Ru, Os, Ni, Pd, Pt) の少なくとも一種であり、 P_n は、プニクタイト元素 (N, P, As, Sb) の少なくとも一種である。] で示される化合物の酸素イオンを一価の陰イオン (F^-, Cl^-, Br^-) の少なくとも一種で一部置換することによって、該置換量に応じて超伝導転移温度が制御された超伝導化合物を形成すること特徴とする請求項1記載の超伝導化合物の製造方法。

【請求項8】

化学式 $L_n T M O P h$ [ここで、 L_n は、 Y 及び希土類金属元素 ($La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) の少なくとも一種であり、 TM は、遷移金属元素 (Fe, Ru, Os, Ni, Pd, Pt) の少なくとも一種であり、 P_n は、プニクタイト元素 (N, P, As, Sb) の少なくとも一種である。

10

20

30

40

50

]で示される化合物のLnイオンを四価の金属イオン(Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , C^{4+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Pb^{4+})の少なくとも一種で一部置換することによって、該置換量に応じて超伝導転移温度が制御された超伝導化合物を形成すること特徴とする請求項2記載の超伝導化合物の製造方法。

【請求項9】

化学式 L_nTMOPh [ここで、Lnは、Y及び希土類金属元素(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)の少なくとも一種であり、TMは、遷移金属元素(Fe, Ru, Os, Ni, Pd, Pt)の少なくとも一種であり、Pnは、プニクタイト元素(N, P, As, Sb)の少なくとも一種である。

]で示される化合物のLnイオンを二価の金属イオン(Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+})の少なくとも一種で一部置換することによって、該置換量に応じて超伝導転移温度が制御された超伝導化合物を形成すること特徴とする請求項3記載の超伝導化合物の製造方法

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、遷移金属元素(Fe, Ru, Os, Ni, Pd, Pt)を骨格構造に有する層状超伝導化合物及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

1911年に水銀において超伝導現象が見出されて以来、数多くの化合物において超伝導が見出され、超伝導磁石及び磁気センサ(SQUID)などとして実用化されている。また、高温超電導体(ペロブスカイト型銅酸化物)が発見されて以来、室温超伝導体を目指した材料の研究開発が活発に行われ、超伝導転移温度(T_c)が100Kを超える超伝導化合物が見出された。

【0003】

ペロブスカイト型銅酸化物の超伝導発現機構についても理解が進んでいる(例えば、非特許文献1、2)。また、銅以外の遷移金属イオンを含む化合物、又は新規化合物として、 Sr_2RuO_4 ($T_c = 0.93K$) (非特許文献3)、二ホウ化マグネシウム ($T_c = 39K$) (非特許文献4、特許文献1)、 $Na_{0.3}CoO_2 \cdot 1.3H_2O$ ($T_c = 5K$) (非特許文献5、特許文献2, 3)などが新たに見出された。

【0004】

伝導帯バンド幅に比べて、伝導電子間の相互作用が大きな強相関電子系化合物は、d電子の数が特定の値の場合に、高い T_c を有する超伝導体となる可能性が高いことが知られている。強相関電子系は、遷移金属イオンを骨格構造に有する層状化合物で実現されている。こうした層状化合物の多くは、電気伝導性はモット絶縁体で、電子のスピン同士には、反平行に配列しようとする、反強磁性相互作用が作用している。

【0005】

しかし、例えば、ペロブスカイト型銅酸化物である La_2CuO_4 では、 La^{3+} サイトに Sr^{2+} を添加しLaの一部をSrで置換した $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ において、xの値が0.05から0.28の範囲では、金属伝導を示す遍歴電子状態となり、低温で超伝導体状態が観測され、x = 0.15で最高の $T_c = 40K$ が得られている(非特許文献6)。

【0006】

最近、本発明者らは、Feを主成分とする新しい強電子相関化合物、 $LaOFeP$ 及び $LaOFeAs$ が超電導体であることを見出し、特許出願した(特許文献4、非特許文献7)。すなわち、強電子相関系では、d電子の数が特定の値のとき、金属伝導を示す遍歴電子状態となり、温度を低温にすると、ある特定温度(超伝導転移温度)以下で、超伝導状態へ転移する。さらに、この超伝導体の T_c は伝導キャリアの数によって5Kから40Kまで変化する。また、Hg、 Ge_3Nb などの旧来の超電導体が、結晶格子の熱揺らぎ(格子振動)に基づく電子対(クーパー対)が、超伝導発現機構(BCS機構)とされてい

10

20

30

40

50

るのに対して、強電子相関係での超伝導は、電子スピンの熱揺らぎに基づく電子対が、超伝導発生機構とされている。その後、LaONiPについても超伝導体であることが見出された（非特許文献8～10）。

【0007】

こうした超伝導化合物での電子対では、それぞれの電子のスピンの反平行に配置したスピン三重項となっているが、最近、 Sr_2RuO_4 ($T_c = 0.93 K$)（非特許文献3）などで、電子対中の電子のスピンの平行に配置したスピン三重項電子対による超伝導が見出された。こうした電子対は、電子のスピンの相互作用が強磁性的（スピンを平行に整列させようとする相互作用）であるためと考えられている。該超伝導体では、超伝導状態が磁場によって壊される臨界磁場が大きいと考えられ、該超伝導体は、強磁場中で用いる（例えば、タンデムの磁場を発生させる場合の内側コイル）場合に優位である。

10

【0008】

【非特許文献1】津田惟雄、那須奎一郎、藤森敦、白鳥紀一、改訂版「電気伝導性酸化物」, pp. 350～452, 裳華房, (1993)

【非特許文献2】前川禎通, 応用物理, Vol. 75, No. 1, pp. 17-25, (2006)

【非特許文献3】Y.Maeno, H.Hashimoto, K.Yoshida, S.Nishizaki, T.Fujita, J.G.Bednorz, F.Lichtenberg, Nature, 372, pp. 532-534 (1994)

【非特許文献4】J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, Nature, 410, pp. 63-64, (2001)

20

【非特許文献5】K.Takada, H.Sakurai, E.Takayama-Muromachi, F.Izumi, R.A.Dilanian, T.Sasaki, Nature, 422, pp. 53-55, (2003)

【非特許文献6】J.B.Torrance et al., Phys.Rev., B 40, pp. 8872-8877, (1989)

【非特許文献7】Y.Kamihara et al., J.AM.CHEM.SOC., (Published on Web 07/15/2006), 128, 10012-10013 (2006)

【非特許文献8】T.Watanabe et al., Inorganic Chemistry, 46 (19) (2007) 7719-7721 (Published on Web 17/August/2007)

【非特許文献9】T.Watanabe et al., Extended Abstracts (The 68th Autumn Meeting, 2007); The Japan Society of Applied Physics, No. 1, P. 275, 4p - ZE-2 (2007)

30

【非特許文献10】M.tegel et al., Solid State Science, 10 (2008) 193-197 (Published on Web 2/September/2007)

【特許文献1】特開2002-211916号公報

【特許文献2】特開2004-262675号公報

【特許文献3】特開2005-350331号公報

【特許文献4】特開2007-320829号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

40

超伝導技術の応用を飛躍的に広げるために、室温超伝導体の発見が強く望まれている。層状ペロブスカイト型銅酸化物において、 T_c が100Kを超える高温超伝導体が見出されているが、まだ、室温超伝導体は見出されていない。室温超伝導体を開発するための一つの方策は、ペロブスカイト型銅酸化物に代わる遷移金属元素を骨格構造に有する新しい層状化合物群を見出し、電子濃度、格子定数などの物質パラメータを、 T_c の高温化を図るために、最適化し、それを実現する化合物組成を発見することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、LnTMOPn化合物群「Lnは、Y及び希土類金属元素(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)の少な

50

くとも一種であり、TMは、遷移金属元素（Fe, Ru, Os, Ni, Pd, Pt）の少なくとも一種であり、Pnは、プニクタイト元素（N, P, As, Sb）の少なくとも一種である。]において、Ln（Y及び希土類金属元素）、TM（遷移金属元素）、Pn（プニクタイト元素）イオンの種類を変化させ、新しい超伝導体を見出し、さらに、超伝導体に、不純物添加などにより、電子又はホールをドーピングすることによって、あるいは、LnTMOPn結晶体の格子定数を変化させることによって、Tcを制御し得ることを見出し、Tcが最高温度になるように、LnTMOPn化合物組成を決定した。

【0011】

また、超伝導発生機構には、遷移金属のd電子間の相互作用が主要な役割を果たしているために、該相互作用を制御することも必要である。そのための一つの方策は、遷移金属元素に最適のプニクタイトイオンを見出すことである。例えば、砒素（As）イオン、磷（P）イオンは、p電子のエネルギー準位がFe3d電子のそれに近いため、p-d軌道混成が大きくなり、キャリア・電子間相互作用が大きくなる。また、層状化合物の層間相互作用を減少させ、電子の層内閉じ込め効果を大きくすることが有効である。閉じ込められた電子は、2次元性を有し、磁気整列の阻害となるため、超伝導が実現しやすくなる。

10

【0012】

こうした材料探索方針に基づき、本発明者らが、新たに見出した遷移金属イオンを骨格構造に有する層状構造化合物LnTMOPnを精力的に研究した結果、本発明者らは、新たな超伝導化合物を実現することに加えて、LnTMOPnの酸素イオンを電荷の異なるイオンで適量だけ置換し、その置換濃度を最適化することにより、Tcが25K以上の超伝導化合物を見出した。また、LnTMOPhで示される超伝導化合物のLnイオンを四価の金属イオン又は二価の金属イオンの少なくとも一種で適量だけ置換することによりTcを高めることができることを見出した。

20

【0013】

すなわち、本発明は、(1)化学式LnTMOPh[ここで、Lnは、Y及び希土類金属元素（La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu）の少なくとも一種であり、TMは、遷移金属元素（Fe, Ru, Os, Ni, Pd, Pt）の少なくとも一種であり、Pnは、プニクタイト元素（N, P, As, Sb）の少なくとも一種である。]で示され、ZrCuSiAs型（空間群P4/nmm）の結晶構造を有する化合物の酸素イオンを一価の陰イオン（F⁻, Cl⁻, Br⁻）の少なくとも一種で一部置換した構造を有し、超伝導転移を示すことを特徴とする超伝導化合物、である。

30

【0014】

また、本発明は、(2)化学式LnTMOPh[ここで、Lnは、Y及び希土類金属元素（La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu）の少なくとも一種であり、TMは、遷移金属元素（Fe, Ru, Os, Ni, Pd, Pt）の少なくとも一種であり、Pnは、プニクタイト元素（N, P, As, Sb）の少なくとも一種である。]で示され、ZrCuSiAs型（空間群P4/nmm）の結晶構造を有する化合物のLnイオンを四価の金属イオン（Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Hf⁴⁺, C⁴⁺, Si⁴⁺, Ge⁴⁺, Sn⁴⁺, Pb⁴⁺）の少なくとも一種で一部置換した構造を有し、超伝導転移を示すことを特徴とする超伝導化合物、である。

40

【0015】

また、本発明は、(3)化学式LnTMOPh[ここで、Lnは、Y及び希土類金属元素（La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu）の少なくとも一種であり、TMは、遷移金属元素（Fe, Ru, Os, Ni, Pd, Pt）の少なくとも一種であり、Pnは、プニクタイト元素（N, P, As, Sb）の少なくとも一種である。]で示され、ZrCuSiAs型（空間群P4/nmm）の結晶構造を有する化合物のLnイオンを二価の金属イオン（Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺）の少なくとも一種で一部置換した構造を有し、超伝導転移を示すことを特徴とする超伝導化合物、である。

50

【0016】

また、本発明は、(4) LnがLa, Y, Luの少なくとも一種であり、TMがNi又はFeであり、PhがP, As, Sbの少なくとも一種であることを特徴とする上記(1)~(3)のいずれかに記載の超伝導化合物、である。

また、本発明は、(5) LnがSmであり、TMがNi又はFeであり、PhがP又はAsであることを特徴とする上記(1)~(3)のいずれかに記載の超伝導化合物、である。

また、本発明は、(6) 化学式LnTMOPhで示される化合物がLaFeOAsであり、一価の陰イオンがF⁻(弗素イオン)であり、酸素イオンを4原子%以上20原子%以下の該F⁻で置換したことを特徴とする上記(1)記載の超伝導化合物、である。

10

【0017】

また、本発明は、(7)、化学式LnTMOPh[ここで、Lnは、Y及び希土類金属元素(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)の少なくとも一種であり、TMは、遷移金属元素(Fe, Ru, Os, Ni, Pd, Pt)の少なくとも一種であり、Pnは、プニクタイト元素(N, P, As, Sb)の少なくとも一種である。]で示される化合物の酸素イオンを一価の陰イオン(F⁻, Cl⁻, Br⁻)の少なくとも一種で一部置換することによって、該置換量に応じて超伝導転移温度が制御された超伝導化合物を形成すること特徴とする上記(1)記載の超伝導化合物の製造方法、である。

【0018】

また、本発明は、(8) 化学式LnTMOPh[ここで、Lnは、Y及び希土類金属元素(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)の少なくとも一種であり、TMは、遷移金属元素(Fe, Ru, Os, Ni, Pd, Pt)の少なくとも一種であり、Pnは、プニクタイト元素(N, P, As, Sb)の少なくとも一種である。]で示される化合物のLnイオンを四価の金属イオン(Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Hf⁴⁺, C⁴⁺, Si⁴⁺, Ge⁴⁺, Sn⁴⁺, Pb⁴⁺)の少なくとも一種で一部置換することによって、該置換量に応じて超伝導転移温度が制御された超伝導化合物を形成すること特徴とする上記(2)記載の超伝導化合物の製造方法、である。

20

【0019】

また、本発明は、(9) 化学式LnTMOPh[ここで、Lnは、Y及び希土類金属元素(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)の少なくとも一種であり、TMは、遷移金属元素(Fe, Ru, Os, Ni, Pd, Pt)の少なくとも一種であり、Pnは、プニクタイト元素(N, P, As, Sb)の少なくとも一種である。]で示される化合物のLnイオンを二価の金属イオン(Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺)の少なくとも一種で一部置換することによって、該置換量に応じて超伝導転移温度が制御された超伝導化合物を形成すること特徴とする上記(3)記載の超伝導化合物の製造方法、である。

30

【発明の効果】

【0020】

本発明は、成分の組み合わせが極めて多数可能で、かつ高い超伝導転移温度を実現可能な新しい系統の化合物群からなる超伝導化合物を提供するものであり、新規超伝導物質開発のブレークスルーとなる画期的効果をもたらすものである。

40

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】比較例1, 実施例1, 実施例2で得られた焼結体のX線回折パターンである。

【図2】比較例1, 実施例1, 実施例2で得られた焼結体の電気抵抗率の温度変化を示すグラフである。

【図3】比較例1, 実施例1, 実施例2で得られた焼結体のTc付近での磁気モーメント(EMU)の温度変化を示すグラフである。

【図4】比較例3, 実施例3で得られた焼結体のX線回折パターンである。

50

【図5】実施例3で得られた焼結体の電気抵抗率の温度変化(A)及び磁化の温度変化(B)を示すグラフである。

【図6】実施例3で得られた焼結体の超伝導転移温度のフッ素イオン添加量依存性を示すグラフである。

【図7】比較例4, 比較例5で得られた焼結体のX線回折パターンである。

【図8】比較例4, 比較例5で得られた焼結体の電気抵抗率の温度変化を示すグラフである。

【図9】比較例4, 比較例5で得られた焼結体の帯磁率の温度変化を示すグラフである。

【図10】比較例4, 実施例4, 比較例5, 実施例5で得られた無添加及び添加物を含む焼結体の電気抵抗率の温度変化を示すグラフである。

10

【図11】(a)は、比較例6で得られた焼結体のZrCuSiAs型結晶構造を示す模式図である。(b)は、比較例6及び実施例6で得られた焼結体のX線回折パターンである。

【図12】比較例6, 実施例6で得られた焼結体の電気抵抗率の温度変化を示すグラフである。

【図13】比較例6, 実施例6で得られた焼結体の帯磁率の温度変化を示すグラフである。

【図14】実施例6で得られた焼結体の超伝導転移温度のフッ素イオン添加量依存性を示すグラフである。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

本発明の超伝導化合物は、一般化学式 $L_n T M O P_n$ で示される遷移金属元素を骨格構造に有する層状化合物群であり、該化合物群はすべて、ZrCuSiAs型(空間群 $P4/nmm$)の結晶構造を有する。ここで、 L_n は、Y及びLa, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選ばれる希土類金属元素の少なくとも一種であり、TMは、Fe, Ru, Os, Ni, Pd, Ptから選ばれる遷移金属元素の少なくとも一種であり、 P_n は、N, P, As, Sbから選ばれるプニクタイド元素の少なくとも一種である。

【0023】

該化合物群の結晶構造は、電気伝導度の低い $L_n O$ 層と、金属的な電気伝導を示す $T M P_n$ 層が交互に積層した層状構造である。このため、電気伝導又は超伝導に寄与する電子は、 $T M P_n$ 層内に2次元的に閉じ込められている。電子の2次元性により、電子間に強い相互作用が生じ、電子スピンの磁気整列を抑制する。超伝導を発現するためには、伝導電子間の磁気相互作用を、磁気整列状態の発現を抑制する程度までに低減することが不可欠である。一方で、d電子による超伝導は、伝導電子間の磁気相互作用の熱揺らぎにより発現するので、磁気整列が生じない範囲で、磁気相互作用が大きいほど、超伝導転移温度(T_c)が大きくなると考えられる。

30

【0024】

該磁気相互作用の大きさは、一般的に、伝導電子の磁気モーメントと伝導電子間の交換相互作用の大きさの積で与えられる。したがって、まず、磁気整列相の発現を抑制するために、電子の磁気モーメントが小さいことが必要である。偶数個のd電子数(n)を有する遷移金属元素のd電子系は、 $n/2$ 個の電子のスピンを、互いに反平行に配置することにより、全体として、磁気モーメントをゼロにすることができる。こうしたことから、骨格構造に n が偶数である $F e(3d^6)$ 、 $R u(4d^6)$ 、 $O s(4d^7)$ 、 $N i(3d^8)$ 、 $P d(4d^8)$ 及び $P t(5d^8)$ が遷移金属元素として選ばれる。固体中のd電子は、主量子数が大きくなるにつれ、電子の有効質量が大きくなり、その結果、 T_c が低くなる傾向があるので、主量子数の一番小さな3d電子を有するFe及びNiが最も望ましい。

40

【0025】

該交換相互作用は、元素間の共有結合性が増加するほど大きくなる。 $T M - P_n$ の結合は、例えば、 $T M - C h(O, S, S e)$ に比較して大きいため、 $L_n T M O P_n$ 化合物群

50

は、単純な酸化物より、d電子間の交換相互作用が大きくなり、超伝導相が発現しやすい。磁気モーメントを有する希土類金属イオンは、一般的には、超伝導相の発現を阻害する作用がある。しかし、LnTMOPn化合物群では、LnO層とTMAs層が空間的に離れているために、磁気モーメントによる阻害効果は小さいと考えられる。

【0026】

磁気モーメントを有しないY, La, Luは、磁気モーメントによる超伝導相発生阻害効果が原理的にないために望ましい元素である。該元素はイオン半径が異なるために、該元素を含むLnTMOPn化合物では、格子常数が異なり、その結果、間接的に、TM-Pn結合の共有性の大きさに影響を与え、Tcが変化する。イオン半径の大きさが適切で化合物の合成が容易な点で、Laイオンが最も適している。

10

【0027】

電気伝導又は超伝導に寄与する電子の数及び状態は、LnTMOPn化合物の構成元素と電荷が異なるイオンを添加してO又はLnを一部置換することにより、微少に変化させることができ、その変化の結果として、置換量に応じてTcを制御することができる。電荷の異なるイオンは、LnO層に添加する方が、TMPn層に添加するより望ましい。これは、TMPn層への添加は、超伝導相を根底から破壊してしまう可能性が大きいからである。これに対して、LnO層への添加は、TMPn層へ電子又はホールを供給はするが、TMPnを大きくは変化させず、超伝導相の壊滅的な破壊はもたらさないからである。

【0028】

すなわち、LnO層の酸素イオン(O²⁻)を一価の陰イオン(F⁻, Cl⁻, Br⁻)で、一部、好ましくは約25モル%以下まで置換することにより、TMPn層に電子を供給し、Tcを上昇させることができる。特に、実施例3及び実施例6にも示すように、LaFeOAs及びSmFeOAs中の酸素イオンを、約4原子%以上約20原子%以下の弗素イオン(F⁻)で置換することにより、Tcが20K超に上昇した。

20

【0029】

また、LnO層のLnイオン(Ln³⁺)を二価の金属イオン(Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺)で約25モル%以下まで置換することにより、Tcを変化させることができる。実施例2にも示すように、LaFeOPにCa²⁺を添加してLaイオンをCaイオンで一部置換すること、LaNiOP及びLaNiOAsにCa²⁺を添加してLaイオンをCaイオンで一部置換することにより、Tcが2K以上上昇した。また、LnO層のLnイオン(Ln³⁺)を四価の金属イオン(Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Hf⁴⁺, C⁴⁺, Si⁴⁺, Ge⁴⁺, Sn⁴⁺, Pb⁴⁺)で約25モル%以下まで置換することで、置換量に応じてTcを制御することができる。

30

【0030】

上記記載の異電荷イオンの添加は、格子常数の変化ももたらし、それによるTcへの影響も考えられる。また、Pn及び酸素イオン(O²⁻)含有量の化学当量組成からのずれも、格子定数の変化をもたらし、該変化がTcに影響を与える。極端な場合は、超伝導相が消失したり、新たに発生したりする。このように、Tcが化合物組成に敏感なことは、本発明のオキシプニクタイト化合物の超伝導発生機構そのものに由来していると考えられる。

【0031】

本発明の超伝導化合物の形は、焼結多結晶体、単結晶、薄膜のいずれでもよい。LnTMOPn焼結多結晶体は、LnTMOPn化合物の構成元素の金属単体、プニクタイト化合物及び酸化物を化学当量比に混合した粉体の混合物、好ましくは焼成物に対して、一価の陰イオン、二価の金属イオン、又は四価の金属イオンの原料粉末を混合したものを、不活性雰囲気中で、約800以上1800以下、より好ましくは1000~1300程度の温度で焼結すればよい。800未満では原料間の反応が進まず、LnTMOPn相が得られない。1800を超えると揮発性の大きな成分が失われ、LnTMOPn相以外の異相化合物が生成されるので好ましくない。LnTMOPn化合物の単結晶は、KCl、NaClなどの金属塩をフラックスとして、上記混合粉体から育成することができる。

40

50

【0032】

L n T M O P n 化合物薄膜は、単結晶基板上に、まずテンプレートとして機能する T M 極薄膜を蒸着法により成膜し、その上に、上記方法により得られた焼結多結晶体をターゲットとして、気相法（パルスレーザー蒸着法、スパッター法など）により、アモルファス状態膜を堆積する。最後に、得られた多層膜を、不活性雰囲気中で、約 800 以上 1800 以下の温度でアニールすればよい。

【0033】

以下に、L a F e O A s を例に、本発明の超伝導化合物焼結多結晶体の製造方法を具体的に説明する。まず、L a , F e , A s の各粉末を 1 : 3 : 3 モル比率で混合した混合体を石英管中に入れ、真空中に排気した後、室温で不活性ガスを導入する。不活性ガスは、A r 10
ガスが適しているが、これに限られるものでない。また、不活性ガスの圧力は、1 気圧以下であればよい。不活性ガスを封入することにより、焼結中の石英ガラス管の収縮破裂を防ぐことができる。また、蒸気圧の高い砒素化合物の蒸発を抑え、焼結体の化学量論組成からの組成ずれを防ぐ効果がある。

【0034】

得られた焼結体（L a A s , F e₂ A s , 及び F e A s の混合物である。）と無水化した L a₂ O₃ を、L a と F e のモル比が 1 : 1 になるように混合した混合体を石英管中に入れ、真空中に排気した後、室温で不活性ガスを導入する。L a F e O A s にフッ素をドーピングする場合は、前記混合体に、L a F₃ と L a の混合体を L a₂ O₃ に対するモル比率で、約 0 . 0 1 以上 0 . 2 以下を添加すればよい。 20

【0035】

焼結は不活性ガス雰囲気中で、1100 ~ 1250 に加熱保持することにより行なう。好ましくは、該混合体を封入した石英管を約 1200 ~ 1250 に昇温し、40 時間程度保持する。前記砒素化合物の A s が昇華しやすいことを考慮し、混合粉末には、A s を約 2 モル% 過剰に加えることにより化学当量組成の化合物を得ることができる。次に、石英管を約 1100 ~ 1050 に冷却し、10 時間程度保持した後、250 / 時間程度の速度で、室温まで冷却する。約 1200 ~ 1250 にまで昇温するのは、化学反応速度を大きくし、L a F e O A s の単一相を得るためであり、その後約 1100 ~ 1050 に長時間保持するのは、焼成度を上げるためである。約 1200 ~ 1250 に長時間保持すると、A s が揮発し、異相が生じてしまう。 30

【0036】

図 4 (a) に、比較例 3 で得られた焼結体の X 線回折パターンを示している。この図 4 (a) から、該焼結体の結晶構造は、Z r C u S i A s 型（空間群 P 4 / n m m ）であり、さらに、その相が 90 % 超で構成されていることが分かる。

【0037】

該焼結体をターゲットにして、パルスレーザー堆積法により、550 ~ 900 、より好ましくは、600 ~ 700 に昇温した M g O 基板上に L a F e O A s 薄膜を成膜することができる。基板としては、M g O が適しているが、900 の温度に耐えられるシリカガラス、アルミナ、イットリウム安定化ジルコニアなどの基板を使用することができる。また、室温の基板上に堆積し、シリカガラス中に不活性ガスと共に封入し、900 40
から 1100 、10 時間未満加熱してアニールしてもよい。L a F e O P 膜の堆積法は、パルスレーザー堆積法が簡便であるが、スパッター法、蒸着法などの他の気相法を用いることもできる。

【0038】

図 2 に、比較例 1 で得られた焼結体の電気抵抗率の温度変化を示している。図 2 から、得られた焼結体は約 5 K で電気抵抗がゼロとなり、超伝導相へ転移したことが分かる。超伝導相では、マイスナー効果により、帯磁率が完全反磁性を示すので、図 3 に示すこの焼結体の磁化の温度変化から、該化合物が超伝導相に転移したことを確認できる。次に、実施例及び比較例により、本発明を詳細に説明する。

[比較例 1]

10

20

30

40

50

【0039】

(LaFeOP焼結多結晶体)

市販の La_2O_3 (純度99.99モル%、日本高純度化学株式会社)を600 で10時間空气中で加熱して脱水した。また、La金属(純度99.5モル%、信越化学工業株式会社)、Fe金属(純度99.9モル%、日本高純度化学株式会社)、P(純度99.999%、株式会社レアメタリック)を1:3:3のモル比率で混合した。各原料の秤量・微粉化・混合は、全て乾燥不活性ガスで充満したドライボックス中で行った。次に、混合した粉末(混合粉末A)を、シリカ管中に封入し、シリカ管内部を、室温で0.1気圧のアルゴンガスで充填し、700 で10時間焼成した。

【0040】

得られた焼成体は、LaP, Fe_2P , FePの混合物(混合物A)であった。混合物Aと脱水した La_2O_3 を、1:1のモル比で、該ドライボックス中で混合し、混合物Aを得るために用いたと同じ方法でシリカ管に封入し、1200 で40時間焼結した。得られた焼結体は、図1(a)に示すX線回折(XRD)パターン(無添加)から、90%以上の純度を有するLaFeOP多結晶体であることが示された。

【0041】

上記で得られたLaFeOP焼結多結晶体の電気抵抗を、銀ペーストで電極を形成し、四端子法により、2Kから300Kの範囲で測定した。また、試料振動型磁化測定装置(VSM装置)を用いて、磁気モーメントを1.8~300Kの温度範囲で測定した。これらの測定には、Quantum Design Physical社のPPMS装置を用いた。

【0042】

図2(a)に示すように、2~4Kの温度領域で電気抵抗は、急速に減少し、ゼロとなった。また、図3(a)に示すように、同じ温度で磁化が急速に減少し、マイナスの値となった。ゼロ電気抵抗及びマイナス磁化(マイスナー効果)から、得られたLaFeOP多結晶体が超伝導体であることが分かった。また、作成した試料により、 T_c にばらつきがみられるが、このばらつきは、酸素イオン(O^{2-})又はリン元素(P)含有量が化学当量組成からずれていることによると考えられる。ずれの大きさは格子定数で評価でき、得られたLaFeOP多結晶体では、格子定数と T_c には良い相関が見られ、該格子定数が小さくなると、 T_c が高くなることが示された。

【実施例1】

【0043】

(F⁻添加LaFeOP焼結多結晶体)

比較例1により作成した無水 La_2O_3 の10モル%を、 LaF_3 とLa金属を1:1のモル比で混合した粉末で置換した。得られた粉末と混合物Aを1:1のモル比で混合し、比較例1に示した方法と同じ方法で、シリカ管中に封入し、1200 で40時間焼結した。

【0044】

得られた焼結体は、図1(c)に示すXRDパターン(F⁻添加)から、90%以上の純度を有するLaFeOP相であることがわかった。また、比較例1で得られたLaFeOP多結晶体に比較し、格子定数が小さくなっていることから、F⁻が O^{2-} を一部置換したことが示された。

【0045】

上記で作成されたF⁻添加LaFeOP焼結多結晶体の電気抵抗と磁化の温度変化を、比較例1で示した方法と同じ条件で測定した。図2(c)及び図3(c)(F⁻添加)に示すように、7K付近で、電気抵抗がゼロとなり、同じ温度で、磁化がマイナスの値を示すことから、F⁻添加LaFeOP焼結多結晶体は超伝導転移を示すことが示された。F⁻による O^{2-} の適量の置換により T_c が3K超高くなった。

【実施例2】

【0046】

(Ca²⁺添加LaFeOP焼結多結晶体)

10

20

30

40

50

Fe金属とPを1:1のモル比で混合し、シリカ管にアルゴンガスとともに封入し、1,000で10時間焼成し、FePを作成した。また、CaCO₃(純度99.99%、日本高純度化学株式会社)を、空气中で、920、10時間焼成し、無水CaOを作成した。該FePと該CaOを比較例1で示したLaFeOP焼結体を作成するための混合物Aに混ぜ、比較例1に示す方法で、シリカ管中にアルゴンガスとともに封入し、1200で、40時間焼結した。

【0047】

得られた焼結体は、図1(b)に示すXRDパターン(Ca添加)から、90%以上の純度を有するLaFeOP相であることがわかった。また、比較例1で得られたLaFeOP多結晶体に比較し、格子定数が小さくなっていることから、Ca²⁺がLa³⁺を一部置換したことが示された。

10

【0048】

上記で作成されたCa²⁺添加LaFeOP焼結多結晶体の電気抵抗と磁化の温度変化を、比較例1で示した方法で測定した。図2(b)及び図3(b)(Ca²⁺添加)に示すように、5K付近で、電気抵抗がゼロとなり、同じ温度で、磁化がマイナスの値を示すことから、Ca²⁺添加LaFeOP焼結多結晶体は超伝導転移を示すことが示された。Ca²⁺によるLa³⁺の適量の置換によりTcが1K程度高くなった。

[比較例2]

【0049】

(SmFeOP焼結多結晶体)

比較例1のLa金属をSm金属に置き替え、その他は比較例1と同じ条件で、焼結体を作成した。得られた焼結体は、90%超の純度を有するSmFeOP多結晶体であった。これは、電気抵抗及び磁化の温度変化から、Tcが2Kの超伝導体であった。LaをSmで完全置換しても、超伝導相は発現するが、Tcが低下することが示された。

20

[比較例3]

【0050】

(LaFeOAs焼結多結晶体)

市販のLa₂O₃(純度99.99モル%、日本高純度化学株式会社)を600で10時間空气中で加熱して脱水した。また、La金属(純度99.5モル%、信越化学工業株式会社)、Fe金属(純度99.9モル%、日本高純度化学株式会社)、As(純度99.999%、株式会社レアメタリック)を1:3:3のモル比率で混合した。各原料の秤量・微粉化・混合は、全て乾燥不活性ガスで充満したドライボックス中で行った。次に、混合した粉末(混合粉末B)を、シリカ管中に封入し、シリカ管内部を、室温で0.1気圧のアルゴンガスで充填し、700で10時間焼成した。得られた焼成体は、LaAs, Fe₂As, FeAsの混合物(混合物B)であった。混合物Bと脱水したLa₂O₃を、1:1のモル比で、該ドライボックス中で混合し、混合物Bを得るために用いたのと同じ方法で、シリカ管に封入し、1200で40時間焼結した。

30

【0051】

得られた焼結体は、図4(a)に示すXRDパターン(無添加LaFeOAs)から、90モル%以上の純度を有するLaFeOAs多結晶体であることがわかった。

40

【実施例3】

【0052】

(F⁻添加LaFeOAs多結晶体)

比較例1により作成した無水La₂O₃のXモル%(X=0モル%~20モル%)を、LaF₃とLa金属を1:1のモル比で混合した粉末で置換した。得られた粉末と混合物Bを1:1のモル比で混合し、比較例1に示した方法と同じ方法で、シリカ管中にアルゴンガスとともに封入し、1200で、40時間焼結した。

【0053】

得られた焼結体は、図4(b)に示すXRDパターン(5モル%フッ素添加LaFeOAs)から、90%以上の純度を有するLaFeOP相であることがわかった。また、格子

50

定数は、Xモル%の値にほぼ比例して減少した。測定された格子定数の減少から、 F^- による O^{2-} の置換量を決定した。 F^- の含有量は、約20モル%まで可能であった。それ以上に LaF_3 を原料に仕込むと、未反応 LaF_3 相が不純物相として折出することがXRDパターンから確認された。特開2007-3208929号公報記載の合成法では、 F^- は、3モル%未満しか $LaFeOAs$ 相に含有させることができなかった。

【0054】

(F^- 添加 $LaFeOAs$ の超伝導転移温度の評価)

上記で得られた $LaFeOAs$ 焼結多結晶体及びフッ素を含む $LaFeOAs$ 焼結多結晶体の電気抵抗を、比較例1と同じ方法で測定した。フッ素を含まない $LaFeOAs$ 多結晶体は、電気抵抗は低下するものの、300Kから2Kまでの温度域では、電気抵抗はゼロにはならず、超伝導転移は示さなかった。

10

【0055】

$LaFeOAs$ 多結晶体の合成法では、混合物Bの作成プロセスを経ているため、特開2007-320829号公報で示した合成方法に比較して、合成プロセス中の La 金属の酸化が低減され、作成された $LaFeOAs$ 多結晶体中の O^{2-} 及び As の含有量が制御され、化学当量組成に近くなったため超伝導転移が観測できなかったと考えられる。

【0056】

一方、フッ素イオンを4モル%以上添加した $LaFeOAs$ 多結晶体では、図5(A)に示すように、30K付近から電気抵抗が低下しはじめ、20K付近でゼロとなる超伝導転移を示した。この抵抗ゼロ化が超伝導転移であることは、図5(B)に示した F^- を5モル%含む $LaFeOAs$ 多結晶体の磁化が大きなマイナスの値を示すことで確認できた。

20

【0057】

図6に、得られた焼結体の超伝導転移温度のフッ素イオン添加量依存性を示す。黒丸は、中点転移温度、白丸は、電気抵抗の低下が始まる温度(オフセット転移温度)を示す。図6に示すように、 $LaFeOAs$ 多結晶体中の F^- 含有量による T_c は、該 F^- 含有量に依存し、該 F^- 含有量が11モル%のときに、最高転移温度(転移前の電気抵抗の1/2の電気抵抗を示す温度:中点転移温度)が、26Kとなった。すなわち、 F^- を、4モル%以上添加することにより、 $LaFeOAs$ 焼結多結晶体は超伝導転移を示し、 T_c が20K超の高温となることが示された。

30

[比較例4]

【0058】

($LaNiOP$ 焼結多結晶体)

La (純度99.5%、信越化学工業株式会社)と P (純度99.9999%、株式会社レアメタリック)を1:1のモル比で混合して、シリカ管にアルゴンガスとともに封入し、400-12時間焼成して LaP を合成した。該 LaO と NiO (純度99.97%、日本高純度化学株式会社)を混合し、混合粉末Cを作成し、低温プレスによりペレットを作成した。該ペレットを、アルゴンガスとともにシリカ管に封入して、1,000で、24時間焼結した。

【0059】

得られた焼結体は、図7(A)に示すXRDパターンから、 $LaNiOP$ 多結晶体であることが確認された。該 $LaNiOP$ 焼結多結晶体の電気抵抗及び磁化の温度変化を比較例1と同様の方法で測定した。該 $LaNiOP$ 多結晶体は、図8、図9(A)に示すように、 T_c が2.5Kの超伝導体であることが示された。

40

【実施例4】

【0060】

(F^- , Ca^{2+} , 又は Y^{3+} 添加 $LaNiOP$ 焼結多結晶体)

比較例4と同様の方法で $LaNiOP$ に F^- 、 Ca^{2+} 、又は Y^{3+} を添加した $LaNiOP$ 焼結多結晶体を作成した。 F^- 、 Ca^{2+} の添加は、実施例1及び2と同様の方法で行った。 Y^{3+} の添加は CaO の代わりに Y_2O_3 を用いて実施例2の Ca^{2+} の添加と同様の方法で行った。図10(A)に示すように、 Y^{3+} 、 Ca^{2+} 、又は F^- 添加により、 T_c が上昇し

50

た。特に、 La^{3+} を Y^{3+} で適量だけ置換することにより、 T_c が上昇したことから、格子定数が小さくなることで、 T_c の高温化に有効であることが示された。

[比較例5]

【0061】

(LaNiOAs 多結晶焼結体)

比較例4でのPをAsに置き替え、その他は比較例4と同じ条件で、焼結体を作成した。得られた焼結体は、図7(B)に示すXRDパターンから、純度が90%以上の LaNiOAs 多結晶体であることが示された。該 LaNiOAs 多結晶体の電気抵抗及び磁化の温度変化を、比較例1で示した方法で測定し、該 LaNiOAs 多結晶体は、図8、図9(B)に示すように、 T_c が4Kの超伝導体であることが示された。

10

【実施例5】

【0062】

(F^- , Ca^{2+} , 又は Y^{3+} 添加 LaNiOAs 多結晶焼結体)

実施例4と同様の方法で LaNiOAs に F^- 、 Ca^{2+} 、又は Y^{3+} を添加した LaNiOAs 焼結体を作成した。図10(B)に示すように、 Y^{3+} 、 Ca^{2+} 、又は F^- 添加により、 T_c が上昇した。特に、 La^{3+} を Y^{3+} で適量だけ置換することにより、 T_c が上昇したことから、格子定数が小さくなることで、 T_c の高温化に有効であることが示された。

[比較例6]

【0063】

(SmFeAsO 多結晶焼結体)

Sm_2O_3 粉末(純度99.99重量%、株式会社レアメタリック)を、空气中で、1000、5時間熱処理し、脱水した。Sm金属(純度99.9重量%、株式会社ニラコ)、Fe金属(純度99.9重量%以上、日本高純度化学研究所株式会社)、As金属(純度99.9999重量%、日本高純度化学研究所株式会社)を、金属元素比が、1:3:3の当量比に混合し、石英管中に封入した。該石英管を、850で、10時間焼成した。焼成物は、 $\text{SmAs-Fe}_2\text{As-FeAs}$ 混合粉末(混合物C)であった。

20

【0064】

脱水した Sm_2O_3 粉末と、混合物粉Cを、1:1の当量比で混合し、加圧プレスし、ペレットを作成した。該ペレットを、アルゴンガス0.2気圧で充填した石英管中に封入し、1300で、15時間、焼結した。得られた焼結体は、X線回折パターン(図11(b)の $x=0$)から、 ZrCuSiAs 型結晶構造(図11(a))を有する SmFeAsO 多結晶焼結体であることが示された。また、FeAsが不純物相として含まれているが、その重量%は、5%未満であった。

30

【実施例6】

【0065】

(F^- 添加 SmFeAsO 多結晶焼結体)

比較例6により作成した無水 Sm_2O_3 粉末に SmF_3 (純度99.99重量%、株式会社レアメタリック社)及びSm金属粉末(純度99.5重量%、株式会社レアメタリック社)を設定重量%加えた。該混合粉末と混合物Cを比較例6に示した方法と同じ方法で、石英管中にアルゴンガスとともに封入し、1300で、15時間焼結した。

40

【0066】

得られた焼成ペレットは、X線回折スペクトル(図11(b)の $x=0.069$)から、 ZrCuSiAs 型結晶構造を有する $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ (x は、フッ素含有量の原子比)であることが示された。格子定数が、 SmFeAsO より減少しており、Oの一部がFイオンで置換されていることが示された。フッ素の含有量は、格子定数から決定した。格子定数から求めた重量%は、仕込み量とほぼ一致した。また、FeAs、 Sm_2O_3 、及び SmOF が不純物相として含まれているが、その総重量は、5%未満であった。

【0067】

(F^- 添加 SmFeAsO 多結晶焼結体の電気伝導度及び磁化温度変化測定)

比較例6及び実施例6で得られた多結晶焼結体の電気抵抗及び磁化を4.2K~300K

50

の範囲で測定した。電気伝導度測定は4端子法、磁化の測定は試料振動型磁化測定装置 (Quantum Design社;PPMS VSM option)を用いた。酸素を6.9原子%のフッ素で置換したF⁻添加SmFeAsO_{1-x}F_x (x = 0.069)では、低温において、電気抵抗がゼロとなり、超伝導状態になることが示された(図12)。

【0068】

また、x = 0 (フッ素ノドープ)の試料では、磁化は温度と共に増加し、常に正の値を示した。一方、x = 0.069の試料では、磁化は温度共に次第に増加するが、T_c付近で、急激に減少し、負の値となるマイスナー効果が観測された(図13)。図14に、超伝導転移温度(黒丸)とオンセット温度(白丸)を示す。超伝導転移温度は、x = 0.045から有限の値となり、フッ素濃度の増加と共に、急激に上昇するが、やがて増加の割合は小さくなる。得られた最高の超伝導転移温度は、約55Kであった。すなわち、フッ素を含まないSmFeAsOでは、超伝導を示さないが、フッ素添加により、超伝導体に変化することが示された。

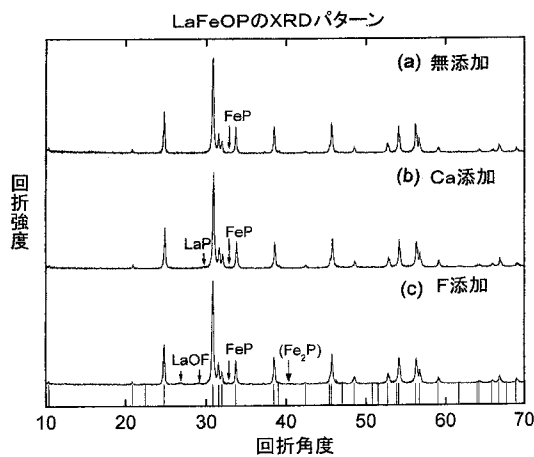
10

【産業上の利用可能性】

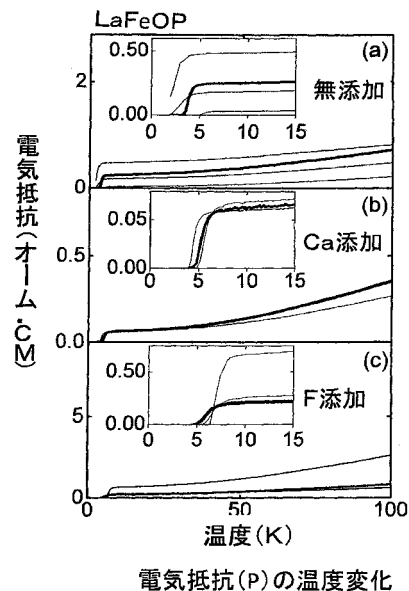
【0069】

本発明の超伝導化合物は、公知のペロブスカイト型銅氧化物系超伝導化合物と異なり、遷移金属を含むオキシニクタイト化合物であり、安価に製造することができる。さらに、本発明は、化学組成を変化させることで、T_cの更なる高温化の可能性があり、臨界磁場を大きくできる超伝導化合物群を提供する。

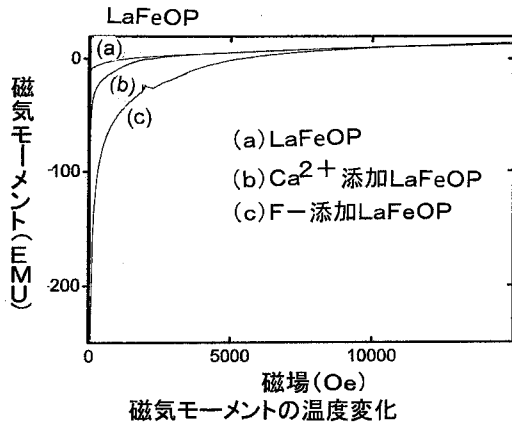
【図1】



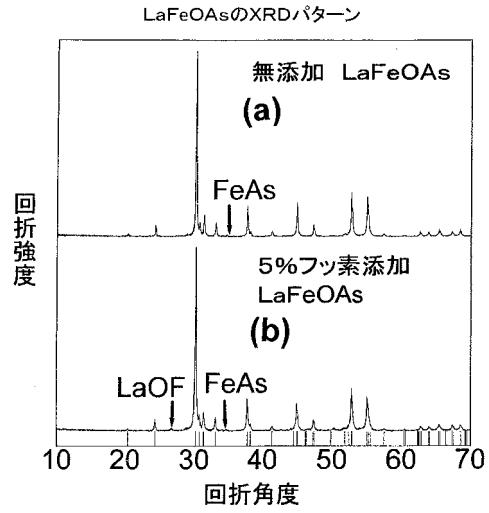
【図2】



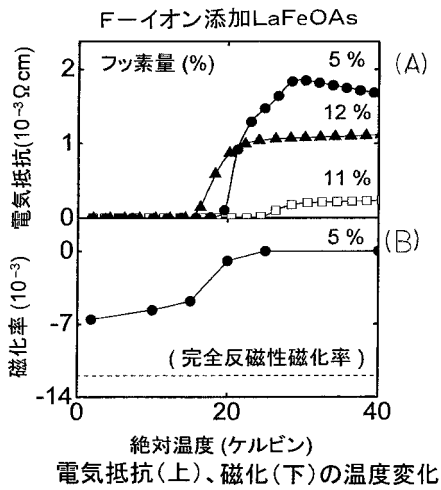
【 図 3 】



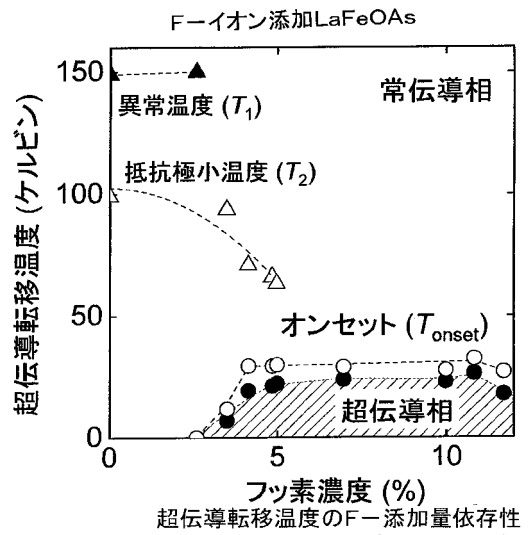
【 図 4 】



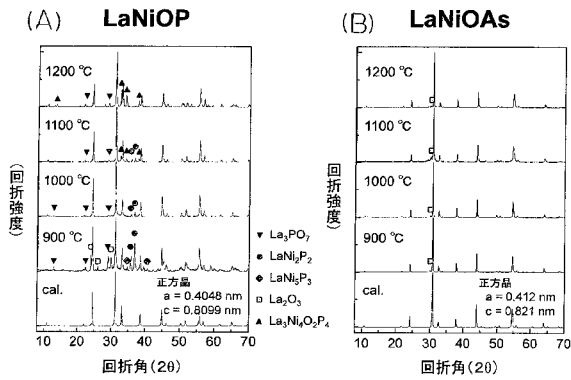
【 図 5 】



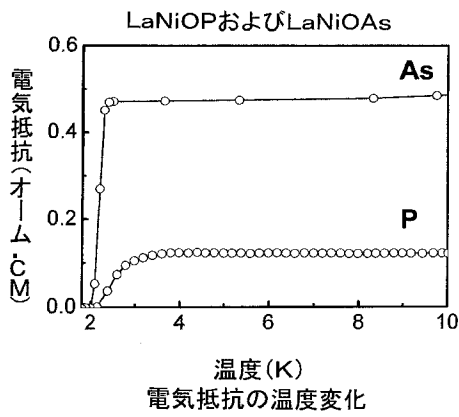
【 図 6 】



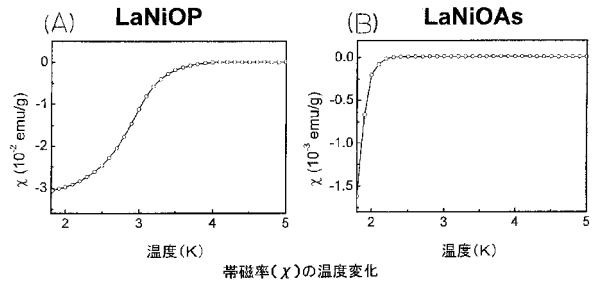
【 図 7 】



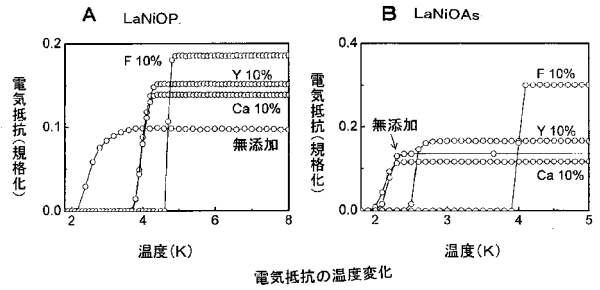
【 図 8 】



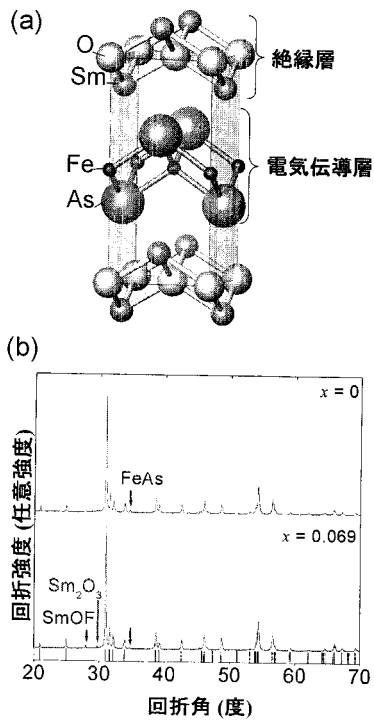
【 図 9 】



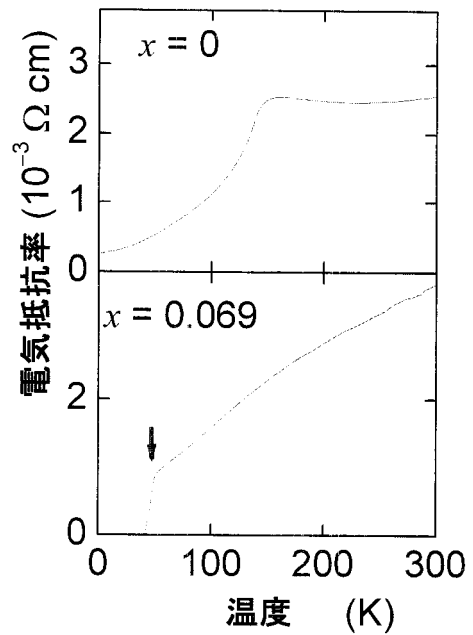
【 図 10 】



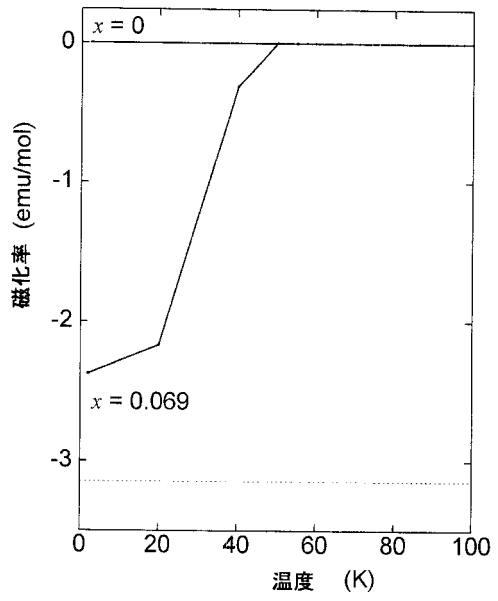
【 図 11 】



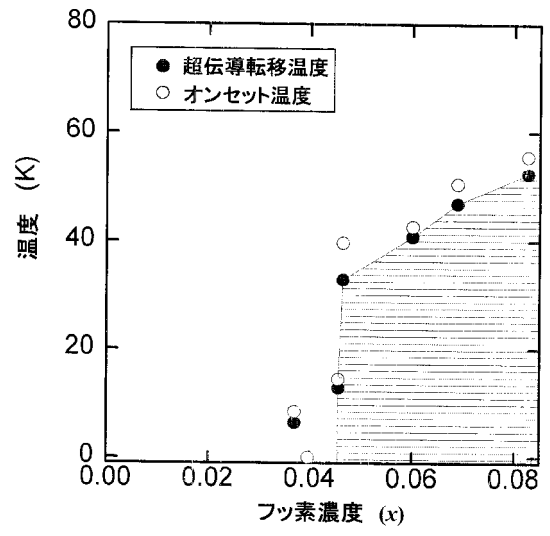
【 図 12 】



【 図 1 3 】



【 図 1 4 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2009/052714
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01G1/00(2006.01)i, C01B25/00(2006.01)i, C01G49/00(2006.01)i, C01G53/00(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) C01G1/00, C01B25/00, C01G49/00, C01G53/00 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 1996-2009 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS (STN), JSTPLUS (JDreamII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2007-320829 A (Japan Science and Technology Agency), 13 December, 2007 (13.12.07), Claims; Par. No. [0030]; example 3 (Family: none)	1, 4, 6, 7 2, 3, 5, 8, 9
X	KAMIHARA, Y. et al., Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP, Journal of The American Chemical Society, 2006.08.09, Vol.128, No.31, Pages 10012-10013	1, 4, 7
X	Yoichi KAMIHARA et al., "Fe-kei Sojo Chodendotai LaOFeP no Denki Dendo Tokusei to Jisei", Abstracts of the Meeting of the Physical Society of Japan, 21 August, 2007 (21.08.07), Vol.62, No.2, (Dai 62 Kai Nenji Taikai), separate Vol.3, page 609 (22pWH-14)	3, 4, 9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "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 "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 May, 2009 (20.05.09)		Date of mailing of the international search report 02 June, 2009 (02.06.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/052714

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	Hironari OKADA et al., "Oxy pnictide Kagobutsu LaFe(O _{1-x} F _x) to SmFeAsO no Atsuryoku Koka", Dai 49 Kai Program and Abstracts, High Pressure Conference of Japan, Koatsuryoku no Kagaku to Gijutsu, 01 November, 2008 (01.11.08), Vol.18 special issue, page 166	5
P, X	D. JOHRENDT et al., Pnictide Oxides: A New Class of High-T _c Superconductors, Angewandte Chemie International Edition, 2008.06.16, Vol.47, No.26, Pages 4782-4784	5
A	WATANABE, T. et al., Nickel-Based Oxyphosphide Superconductor with a Layered Crystal Structure, LaNiOP, Inorganic Chemistry, 2007.09.17, Vol.46, No.19, Pages 7719-7721	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/052714

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature of claim 1 is "a superconducting compound which has a structure obtained by partially substituting oxygen ions of a compound, which is represented by the following chemical formula: LnTMOPh (wherein Ln represents at least one element selected from Y and rare earth metal elements (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu); TM represents at least one element selected from transition metal elements (Fe, Ru, Os, Ni, Pd and Pt); and Pn represents at least one element selected from pnictide elements (N, P, As and Sb) and has a ZrCuSiAs-type crystal structure (space group P4/nmm), with at least one kind of monovalent anion (F⁻, Cl⁻ or Br⁻), while showing superconductive transition". (Continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/052714

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

This technical feature, however, is publicly known as disclosed in the following document.

Document 1: JP 2007-320829 A (Japan Science and Technology Agency), 13 December, 2007 (13.12.07), claims, example 2, example 3 (no patent family members)

Consequently, claims 1-9 are divided into the following inventions.

Main Invention: claim 1 and a part of claim 4 dependent on claim 1

Second Invention: claims 2 and 8 and a part of claims 4 and 5 dependent on claim 2

Third Invention: claims 3 and 9 and a part of claims 4 and 5 dependent on claim 3

Fourth Invention: a part of claim 5 dependent on claim 1

Fifth Invention: claim 6

Sixth Invention: claim 7

Namely, claims 1-9 contain 6 inventions.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 9 / 0 5 2 7 1 4									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01G1/00(2006.01)i, C01B25/00(2006.01)i, C01G49/00(2006.01)i, C01G53/00(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. C01G1/00, C01B25/00, C01G49/00, C01G53/00											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2009年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2009年	日本国実用新案登録公報	1996-2009年	日本国登録実用新案公報	1994-2009年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2009年										
日本国実用新案登録公報	1996-2009年										
日本国登録実用新案公報	1994-2009年										
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus (STN), JSTPlus (JDreamII)											
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									
X A	JP 2007-320829 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2007.12.13, 【特許請求の範囲】、【0030】、【実施例3】 (ファミリーなし)	1, 4, 6, 7 2, 3, 5, 8, 9									
X	KAMIHARA, Y. et al., Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP, Journal of The American Chemical Society, 2006.08.09, Vol.128, No. 31, Pages10012-10013	1, 4, 7									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 20.05.2009		国際調査報告の発送日 02.06.2009									
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) 佐藤 哲	4 G 3 9 4 7								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3 4 1 6								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 9 / 0 5 2 7 1 4
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
X	神原陽一 他, Fe 系層状超伝導体 LaOFeP の電気伝導特性と磁性, 日本物理学会講演概要集, 2007.08.21, 第 62 巻第 2 号 (第 62 回年次大会) 第 3 分冊, Page609 (22pWH-14)	3, 4, 9
P, X	岡田宏成 他, オキシニクタイト化合物 LaFe(O _{1-x} F _x) と SmFeAsO の圧力効果, 第 49 回高圧討論会講演要旨集 高圧力の科学と技術, 2008.11.01, 第 18 巻 特別号, Page166	5
P, X	D. JOHRENDT et al., Pnictide Oxides: A New Class of High-T _c Superconductors, Angewandte Chemie International Edition, 2008.06.16, Vol. 47, No. 26, Pages4782-4784	5
A	WATANABE, T. et al., Nickel-Based Oxyphosphide Superconductor with a Layered Crystal Structure, LaNiOP, Inorganic Chemistry, 2007.09.17, Vol. 46, No. 19, Pages7719-7721	1-9

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 9 / 0 5 2 7 1 4

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1は、「化学式 $L_n T M O P h$ [ここで、 L_n は、Y及び希土類金属元素 (L a, C e, P r, N d, S m, E u, G d, T b, D y, H o, E r, T m, Y b, L u) の少なくとも一種であり、TMは、遷移金属元素 (F e, R u, O s, N i, P d, P t) の少なくとも一種であり、 P_n は、プニクタイト元素 (N, P, A s, S b) の少なくとも一種である。] で示され、 $Z r C u S i A s$ 型 (空間群 $P4/nmm$) の結晶構造を有する化合物の酸素イオンを一価の陰イオン (F^- , $C l^-$, $B r^-$) の少なくとも一種で一部置換した構造を有し、超伝導転移を示すことを特徴とする超伝導化合物である」という技術的特徴を有するが、このことは、次の文献に記載されているように公知である。

(特別ページに続く)

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

様式PCT/ISA/210 (第1ページの続葉(2)) (2007年4月)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 9 / 0 5 2 7 1 4

文献1：JP 2007-320829 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2007. 12. 13, 【特許請求の範囲】,
【実施例2】, 【実施例3】 (ファミリーなし)

したがって、請求の範囲1-9は次のように発明の区分に区分される。

主発明：請求の範囲1と、請求の範囲4のうち請求の範囲1を引用する部分。

第2発明：請求の範囲2、8と、請求の範囲4、5のうち請求の範囲2を引用する部分。

第3発明：請求の範囲3、9と、請求の範囲4、5のうち請求の範囲3を引用する部分。

第4発明：請求の範囲5のうち請求の範囲1を引用する部分

第5発明：請求の範囲6

第6発明：請求の範囲7

したがって、請求の範囲1-9は6の発明を含む。

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

特許法第30条第1項適用申請有り

(72)発明者 柳 博

東京都大田区北千束1 - 3 6 - 5 北千束宿舎R B 3 3

Fターム(参考) 4G002 AA09 AA12 AB01 AE05

4G047 JC11

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。