

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5196339号
(P5196339)

(45) 発行日 平成25年5月15日(2013.5.15)

(24) 登録日 平成25年2月15日(2013.2.15)

(51) Int.Cl.		F I	
CO1G	1/00	(2006.01)	CO1G 1/00 Z A A S
HO1L	39/24	(2006.01)	HO1L 39/24 C
CO1B	25/08	(2006.01)	CO1B 25/08 G
CO1G	49/00	(2006.01)	CO1G 49/00 A
HO1B	13/00	(2006.01)	HO1B 13/00 5 6 5 Z
請求項の数 4 (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2006-155255 (P2006-155255)
 (22) 出願日 平成18年6月2日(2006.6.2)
 (65) 公開番号 特開2007-320829 (P2007-320829A)
 (43) 公開日 平成19年12月13日(2007.12.13)
 審査請求日 平成20年8月29日(2008.8.29)

(73) 特許権者 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
 (74) 代理人 100108671
 弁理士 西 義之
 (72) 発明者 細野 秀雄
 神奈川県大和市下鶴間2786-4-212
 (72) 発明者 神原 陽一
 東京都町田市成瀬台2-21-18
 (72) 発明者 平野 正浩
 東京都世田谷区松原5-5-6
 (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) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

化学式 $LaFeOPh$ (Ph は、 P 、 As 及び Sb のうちの少なくとも1種) で示され、 $ZrCuSiAs$ 型 (空間群 $P4/nmm$) の結晶構造を有することを特徴とする超伝導化合物。

【請求項2】

フッ素をドーブした化学式 $LaFeOPh:F$ (Ph は、 P 、 As 及び Sb のうちの少なくとも1種) で示され、 $ZrCuSiAs$ 型 (空間群 $P4/nmm$) の結晶構造を有することを特徴とする超伝導化合物。

【請求項3】

焼結体からなることを特徴とする請求項1又は2記載の超伝導化合物。

【請求項4】

薄膜からなることを特徴とする請求項1又は2記載の超伝導化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、 Fe イオン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、あるい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。

10

【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、高い超伝導転移温度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、モット絶縁体で、室温で反強磁性体である。

【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+} イオンサイトに Sr^{2+} イオンを添加した $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ において、xの値が0.05から0.28の範囲では、金属伝導を示すスピングラス状態となり、低温で超伝導状態が観測され、 $x = 0.15$ で最高の $T_c = 40K$ が得られている(非特許文献6)。

20

【0006】

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、金属伝導を示すスピングラス状態となり、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、この超伝導体の転移温度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、酸素同位体置換により、転移温度が変化することから、格子振動及び電子間相互作用が複合的に超伝導発現機構に関与していることが知られている。

【0007】

【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)

30

【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)

【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)

40

【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

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

超伝導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、100Kを超える高温超電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

50

、ペロブスカイト型銅酸化物に代わる遷移金属イオンを骨格構造に有する新しい層状化合物群を見出すことである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

高温超電導体を探索する一つの有力な指針は、伝導キャリア数を大幅に変化させることのできる遷移金属イオンを骨格構造に有する層状化合物群を見出し、該化合物群で、遷移金属の種類を変化させること、及び/又は、遷移金属の種類を一定にして、不純物添加などにより、電子又はホールをドーピングして、超伝導転移温度が最高になるように、伝導キャリア数を最適化することである。

【0010】

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、酸素イオンに代わる陰イオンを見出すことである。例えば、燐イオンは、p電子のエネルギー準位がd電子のそれに近いいため、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、燐イオンは、Oイオンより原子量が大きいので、格子振動エネルギーが小さくなり、電子・格子相互作用を低下させるように作用する。

【0011】

こうした材料探索方針に基づき、遷移金属イオンを骨格構造に有する多くの層状構造化合物を精力的に研究した結果、ZrCuSiAs型(空間群P4/nmm)の結晶構造を有するLaFeOPh(Phは、P、As及びSbのうちの少なくとも1種)が、5K付近に超伝導転移温度を有する超伝導体であることを見出した。

【0012】

すなわち、本発明は、(1)化学式LaFeOP(Phは、P、As及びSbのうちの少なくとも1種)で示され、ZrCuSiAs型(空間群P4/nmm)の結晶構造を有することを特徴とする超伝導化合物、である。

【0013】

また、本発明は、(2)フッ素をドーピングした化学式LaFeOPh:F(Phは、P、As及びSbのうちの少なくとも1種)で示され、ZrCuSiAs型(空間群P4/nmm)の結晶構造を有することを特徴とする超伝導化合物、である。

【0014】

また、本発明は、(3)焼結体からなることを特徴とする上記(1)又は(2)の超伝導化合物、である。

また、本発明は、(4)薄膜からなることを特徴とする上記(1)又は(2)の超伝導化合物、である。

【0015】

また、本発明は、(5)La₂O₃、LaPh、FePh、及びFe₂Ph(Phは、P、As及びSbのうちの少なくとも1種)の各粉末を1:1.02:1.02:1のモル比率で混合し、不活性ガス雰囲気中で、1100~1250に加熱保持することにより焼結体を製造することを特徴とする上記(3)の超伝導化合物の製造方法、である。

【0016】

また、本発明は、(6)La₂O₃、LaPh、FePh、及びFe₂Ph(Phは、P、As及びSbのうちの少なくとも1種)の各粉末を1:1.02:1.02:1のモル比率で混合した混合体に、LaF₃をLa₂O₃に対するモル比率で、0.01超0.1未満添加し、不活性ガス雰囲気中で、1100~1250に加熱保持することにより焼結体を製造することを特徴とする上記(3)の超伝導化合物焼結体の製造方法、である。

【0017】

また、本発明は、(7)上記(5)又は(6)の方法により作成したLaFeOPh又はLaFeOPh:F焼結体(Phは、P、As及びSbのうちの少なくとも1種)をターゲットとして用い、気相成長法により製膜することを特徴とする上記(4)の超伝導化

10

20

30

40

50

合物薄膜の製造方法、である。

【0018】

該遷移金属イオンを骨格構造に有する層状構造化合物群では、

- 1) 二価の鉄イオン(Fe^{2+} イオン)の一部又は全部を、二価の遷移金属イオン M^{2+} ($M = Ti, V, Mn, Co, Ni, Cu$)で置換する方法、
 - 2) 三価のランタンイオン(La^{3+} イオン)の一部又は全部を、三価の希土類イオン ($Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$)又は Y^{3+} イオンで置換する方法、
 - 3) La^{3+} イオンを、価数の異なる金属イオンで置換する方法、
 - 4) O^{2+} イオン及び/又は P^{3+} イオンを価数の異なる陰イオンで置換する方法、
 - 5) O^{2+} 及び/又は P^{3+} の化学組成を化学量論組成からずらす方法、
- により、 $LaFeOP$ 中のキャリア濃度を 10^{20} から 10^{21} まで、大幅に変化させることができる。

10

【0019】

この結果、超伝導をもたらすd電子間の相互作用が最大になるように伝導キャリア数を最適化することができるので、超伝導転移温度を $LaFeOP$ の5Kから、変化させることができる。一例として、 $LaFeOP$ 又は $LaFeOAs$ 中の陰イオンであるO及びP又はO及びAsをフッ素イオンで置換した $LaFeOP:F$ 又は $LaFeOAs:F$ では、超伝導転移温度を10K程度にまで上昇させることができる。

【発明の効果】

20

【0020】

本発明の超伝導化合物は、公知の超伝導化合物と異なり、遷移金属で最も地球上に多量に存在する鉄を含むオキシブニクタイト化合物であり、安価に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明の超伝導化合物は、化学式 $LaFeOPh$ (Ph は、 P, As 及び Sb のうちの少なくとも1種)で示される。この化合物は、 $ZrCuSiAs$ 型(空間群 $P4/nmm$)の結晶構造を有する。また、この化合物にフッ素をドーブした化学式 $LaFeOPh:F$ (Ph は、 P, As 及び Sb のうちの少なくとも1種)で示される化合物も、 $ZrCuSiAs$ 型(空間群 $P4/nmm$)の結晶構造を有する超伝導化合物である。

30

【0022】

$LaFeOPh$ は、一般化学式 $LnMOPn$ (M は遷移金属)で示される遷移金属イオンを骨格構造に有する層状構造化合物群の一員である。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、 M は、遷移金属元素(Fe, Ru, Os)の少なくとも一種であり、 Pn は、ブニクタイト元素(N, P, As, Sb)の少なくとも一種である。

【0023】

$LaFeOP$ は、 Fe イオンを二価の遷移金属イオンで置換しても、 La イオンを三価の希土類イオン又は Y イオンで置換しても、結晶構造は変化しない。希土類イオンの4f電子の一部は、3d軌道に移動する。したがって、これらの置換により、結晶構造を変えることなく、 $LaFeOP$ 中のd電子数を制御することができ、その結果、超伝導転移温度を変化させることができる。

40

【0024】

すなわち、二価の鉄イオン(Fe^{2+} イオン)の一部又は全部を、二価の遷移金属イオン M^{2+} ($M = Ti, V, Mn, Co, Ni, Cu$)で置換し、及び/又は三価のランタンイオン(La^{3+} イオン)の一部又は全部を、三価の希土類イオン($Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$)又は Y^{3+} イオンで置換し、置換する金属イオンの種類及び/又は添加量により、伝導電子数を制御することができる。

50

【0025】

また、LaFeOPでは、 La^{3+} イオンを、価数の異なる陽イオンで置換しても、キャリア濃度を変化させることが出来る。該置換の場合は、LaO層に電子が生成するが、該電子は直ぐに、FeP層に移動して、伝導キャリアとなる。したがって、d電子間の相互作用の大きさをほとんど変化させず、伝導キャリア数のみを制御できる。

【0026】

すなわち、 La^{3+} イオンを、価数の異なる金属イオンで置換し、置換する金属イオンの種類及び/又は添加量により伝導キャリア数を制御することができる。

【0027】

また、燐イオンの一部又は全部を、プニクタイドイオンPh ($\text{Ph} = \text{N}, \text{As}, \text{Sb}$) で置換し、置換するプニクタイドイオンの種類及び/又は添加量により、結晶格子定数及び/又は格子振動数を制御し、超伝導転移温度を変化させることができる。

10

【0028】

また、 O^{2-} イオン及び/又は P^{3-} イオンを、価数の異なる陰イオンで置換し、及び/又は、 O^{2-} 及び/又は P^{3-} の化学組成を化学量論組成からずらすことにより、伝導キャリア数を制御し、超伝導転移温度を変化させることができる。

【0029】

また、上記の超伝導転移温度を変化させる方法のうち、少なくとも二つを組み合わせ、超伝導転移温度を変化させることができる。

【0030】

LaFeOPを例に、本発明の超伝導化合物の製造方法を説明する。 La_2O_3 、LaP、FeP、及び Fe_2P の各粉末を1:1.02:1.02:1のモル比率で混合した混合体を石英管に入れ、真空に排気した後、室温で不活性ガスを導入する。不活性ガスは、Ar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気圧未満であればよい。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、蒸気圧の高い前記燐化物の蒸発を抑え、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。LaFeOPにフッ素をドーピングする場合は、前記混合体に、 LaF_3 を La_2O_3 に対するモル比率で、0.01超0.1未満程度を添加すればよい。

20

【0031】

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。前記燐化物のPが昇華しやすいことを考慮し、混合粉末には、Pを約2モル%過剰に加えることにより化学量論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、LaFeOP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、燐が揮発し、異相が生じてしまう。

30

【0032】

図1に、実施例1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1から、該焼結体の結晶構造は、ZrCuSiAs型(空間群P4/nmm)であり、さらに、その単一相から構成されていることが分かる。

40

【0033】

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、900 から550、より好ましくは、600 から700 に昇温したMgO基板上にLaFeOP薄膜を成膜することができる。基板としては、MgO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 から1100、10時間未満加熱してアニールしてもよい。LaFeOP膜の堆積

50

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。

【0034】

図2に、実施例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。

以下に、本発明を実施例に基づいて、より詳細に説明する。

【実施例1】

【0035】

< LaFeOPの合成 >

La(信越化学 純度 99.9%)、P(レアメタリック 純度99.9999%)を1:1のモル比率で混合し、石英管中に封管し、400 に昇温し10時間保持した後、700 に昇温し、10時間保持した後、250 /時間程度の速度で、室温まで冷却し、LaPを合成した。また、Fe(高純度化学研究所 純度 99.9%)、P(レアメタリック 純度99.9999%)を1:1のモル比率で混合し、石英管中に封管し、400 に昇温し10時間保持した後、700 に昇温し10時間保持した後、250 /時間程度の速度で、室温まで冷却し、FePを合成した。さらに、Fe(高純度化学研究所 純度 99.9%)、P(レアメタリック 純度99.9999%)を2:1のモル比率で混合し、石英管中に封管し、400 に昇温し10時間保持した後、700 に昇温し10時間保持した後、250 /時間程度の速度で、室温まで冷却し、Fe₂Pを合成した。

【0036】

上記の条件で合成したLaP、FeP、及びFe₂Pを用いて、La₂O₃(高純度化学研究所 純度 99.99%)、LaP、FeP、及びFe₂Pの各粉末を1:1.02:1.02:1のモル比率で混合し、石英管中にアルゴンガスと共に封管し、1250 に昇温し、40時間保持した。Pが昇華しやすいことを考慮し、混合粉末には、Pを約2モル%過剰に加えた。さらに、約1100 に降温し、10時間保持した。図1に、得られた焼結体のX線回折パターンを示す。図1から、ZrCuSiAs型(空間群P4/nmm)の結晶構造を有するLaFeOPであることがわかった。

< 電気抵抗率の測定 >

【0037】

電極に銀ペーストを用い、4端子法により、電気抵抗率を室温(300 K)から2 Kの範囲で測定した。その結果を図2に示す。電気抵抗率は、温度の低下と共に減少し、7 K付近で、急激に減少し、4 K付近でゼロになった。すなわち、LaFeOPは、超伝導転移温度を5 K付近に有する超伝導体であることが示された。

【0038】

図3に、超伝導転移温度付近での、磁場印加時における電気抵抗率の温度変化の拡大図を示す。超伝導転移温度は5 Kであることがわかった。ここで、超伝導転移前の電気抵抗率の1/2の抵抗率値を示す温度を超伝導転移温度(T_c)と定義する。T_cは、磁場の印加と共に低下した。

< 磁化の測定 >

【0039】

試料振動型磁力計を用いて、超伝導転移温度が5 Kを示すLaFeOPの磁化を測定した。磁場無印加で試料を2 Kまで冷却し(ゼロフィールドクーリング: ZFC)、測定時には、100 eの磁場を印加した。図4に、T_c付近での磁化の温度変化を示す。4 K付近から磁化が減少し、より低温では、磁化はマイナスの値となった。

【0040】

これは、磁気フラックスが超伝導体内には入り込めないため、完全反磁性を示す(マイスナー効果)ためであり、LaFeOPが超伝導状態に転移したことを明確に示す証拠である。なお、磁化の値から見積もられる超伝導状態体積は、2.5 K付近以下では、10

10

20

30

40

50

0%となった。また、100eの磁場を印加しながら冷却した場合(フィールドクーリング: FC)、4K以下での磁化の減少は見られない。すなわち、得られたLaFeOP焼結体は、磁気フラックスが内部の欠陥などにトラップされるために、見かけ上マイスナー効果が見られなくなる第2種超伝導体であることがわかった。

【実施例2】

【0041】

<LaFeO_{0.94}F_{0.06}Pの合成>実施例1に記載の条件で合成したLaP、FeP、及びFe₂Pを用いて、La₂O₃(高純度化学研究所 純度99.9%)、La(信越化学 純度99.9%)、LaF₃(森田化学工業 純度99%)、LaP、Fe₂P及びFePの各粉末を0.94:0.06:0.06:1:1:1のモル比率で混合し、石英管中にアルゴンガスと共に封管し、1200に昇温した後40時間保持した。その後、約250/時間程度の速度で、室温まで冷却した。

10

【0042】

<電気抵抗率の測定>

電極に銀ペーストを用い、4端子法により、電気抵抗率を室温(300K)から2Kの範囲で測定した。その結果を図5に示す。電気抵抗率は、温度の低下と共に減少し、10K付近で、急激に減少し、5.5K付近でゼロになった。すなわち、フッ素をドーブしたLaFeO_{0.94}F_{0.06}Pは、超伝導転移温度を7K付近に有する超伝導体であることが示された。

20

【実施例3】

【0043】

<LaFeO_{0.94}F_{0.06}Asの合成>

La(信越化学 純度99.9%)、As(高純度化学研究所 純度99.99%)を1:1のモル比率で混合し、石英管中に封管し、400に昇温し10時間保持した後、600に昇温し、10時間保持した後、250/時間程度の速度で、室温まで冷却し、LaAsを合成した。また、Fe(高純度化学研究所 純度99.9%)、As(高純度化学研究所 純度99.99%)を1:1のモル比率で混合し、石英管中に封管し、400に昇温し10時間保持した後、600に昇温し10時間保持した後、250/時間程度の速度で、室温まで冷却し、FeAsを合成した。さらに、Fe(高純度化学研究所 純度99.9%)、As(高純度化学研究所 純度99.99%)を2:1のモル比率で混合し、石英管中に封管し、400に昇温し10時間保持した後、600に昇温し10時間保持した後、250/時間程度の速度で、室温まで冷却し、Fe₂Asを合成した。

30

【0044】

上記の条件で合成したLaAs、FeAs、及びFe₂Asを用いて、La₂O₃(高純度化学研究所 純度99.9%)、La(信越化学 純度99.9%)、LaF₃(森田化学工業 純度99%)、LaAs、Fe₂As及びFeAsの各粉末を0.94:0.06:0.06:1:1:1のモル比率で混合し、石英管中にアルゴンガスと共に封管し、1230に昇温した後40時間保持した。その後、約250/時間程度の速度で、室温まで冷却した。

40

【0045】

<電気抵抗率の測定>

電極に銀ペーストを用い、4端子法により、電気抵抗率を室温(300K)から2Kの範囲で測定した。その結果を図6に示す。電気抵抗率は、温度の低下と共に減少し、10K付近で、急激に減少し、3K付近でゼロになった。すなわち、フッ素をドーブしたLaFeO_{0.94}F_{0.06}Asは、超伝導転移温度を7K付近に有する超伝導体であることが示された。

【産業上の利用可能性】

【0046】

本発明では、新たに見出した超伝導材料を用いて伝導量子干渉素子(SQUID: Superconducting Quantum Interference Device)及びジョセフソン素子を作成することが出来る。

50

【図面の簡単な説明】

【0047】

【図1】実施例1で得られた焼結体のX線回折パターンである。

【図2】実施例1で得られた焼結体の電気抵抗率の測定結果を示すグラフである。

【図3】実施例1で得られた焼結体の超伝導転移温度付近での、磁場印加時における電気抵抗率の温度変化を示す拡大図である。

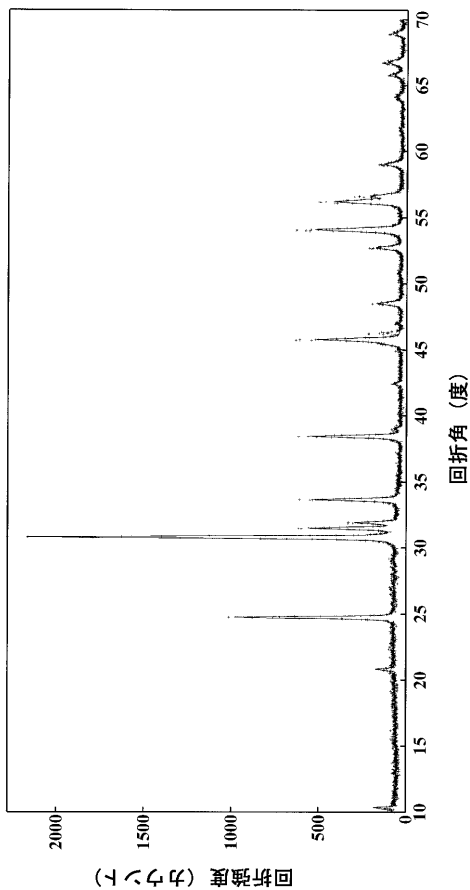
【図4】実施例1で得られた焼結体の超伝導転移温度付近での磁化の温度変化を示すグラフである。

【図5】実施例2で得られた焼結体の超伝導転移温度付近での、電気抵抗率の測定結果を示すグラフである。

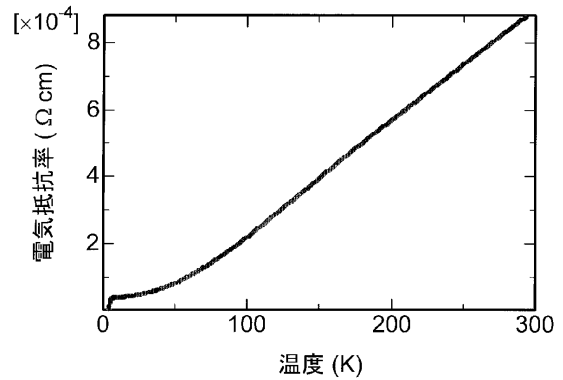
【図6】実施例3で得られた焼結体の電気抵抗率の測定結果を示すグラフである。

10

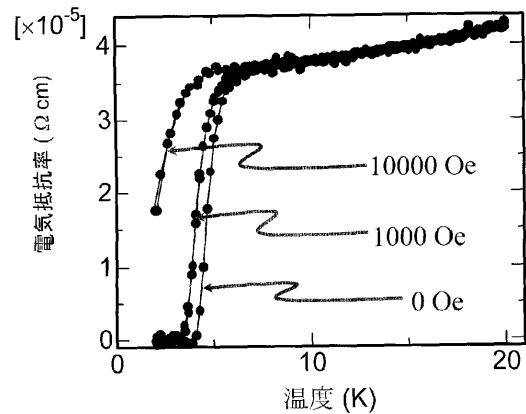
【図1】



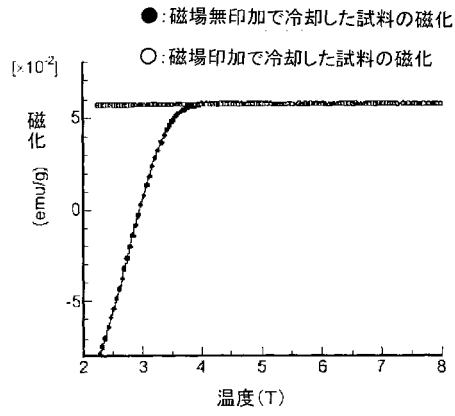
【図2】



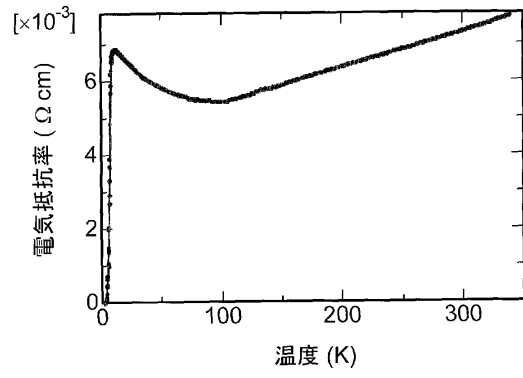
【図3】



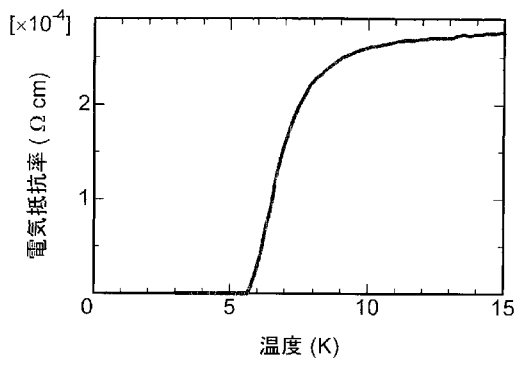
【 図 4 】



【 図 6 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 B 12/06 (2006.01) H 0 1 B 12/06

(72)発明者 菅沼 健太郎
神奈川県横浜市青葉区青葉台1-10-1-3号棟 413号室

審査官 佐藤 哲

(56)参考文献 特開平01-119518(JP,A)
特開平01-290525(JP,A)
特開平01-119514(JP,A)
P.QUEBE et al., Quaternary rare earth transition metal arsenide oxides RTAsO(T=Fe, Ru, Co) with ZrCuSiAs type structure, Journal of Alloys and Compounds, 2000年 4月28日, Vol.302 No.1-2, Pages70-74
B.I.ZIMMER et al., The rare earth transition metal phosphide oxides LnFePO, LnRuPO and LnCoPO with ZrCuSiAs type structure, Journal of Alloys and Compounds, 1995年11月 1日, Vol.229 No.2, Pages238-242
Y.KAMIHARA et al., Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP, J.Am.Chem.Soc., 米国, 2006年 8月 9日, Vol.128 No.31, Pages10012-10013

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 1 G 1 / 0 0 - 2 3 / 0 8
C 0 1 B 2 5 / 0 0 - 2 5 / 4 6
C 0 1 G 4 9 / 0 0 - 4 9 / 0 8
H 0 1 L 3 9 / 2 4
H 0 1 B 1 2 / 0 6
H 0 1 B 1 3 / 0 0
J S T P l u s (J D r e a m I I)
J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I)