

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-195582

(P2008-195582A)

(43) 公開日 平成20年8月28日(2008.8.28)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)			
<b>CO1G</b>	<b>1/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO1G	1/00	ZAAS	4G047
<b>HO1L</b>	<b>39/24</b>	<b>(2006.01)</b>	HO1L	39/24	B	4G076
<b>HO1B</b>	<b>13/00</b>	<b>(2006.01)</b>	HO1B	13/00	565D	4G077
<b>CO1F</b>	<b>7/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO1F	7/00	C	4M113
<b>C3OB</b>	<b>29/22</b>	<b>(2006.01)</b>	C3OB	29/22	501B	5G321

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2007-34143 (P2007-34143)  
 (22) 出願日 平成19年2月14日 (2007.2.14)

(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4丁目1番8号  
 (74) 代理人 100108671  
 弁理士 西 義之  
 (72) 発明者 官川 仁  
 神奈川県横浜市金沢区並木1-11-2-201  
 (72) 発明者 金 聖雄  
 神奈川県川崎市高津区坂戸3-20-1-203  
 (72) 発明者 細野 秀雄  
 神奈川県大和市下鶴間2786-4-南林  
 間パークホームズ2番館212

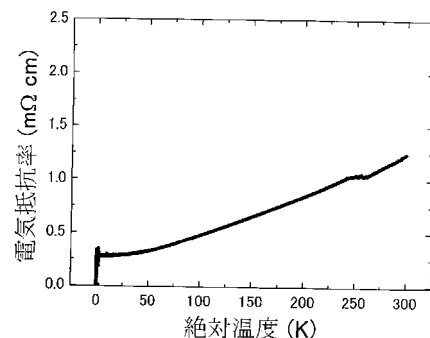
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化合物超伝導体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】室温超伝導体を開発するための有力な方策は、これまでとは異なる視点から材料を見つめ、新たな超伝導化合物を見出し、超伝導化合物の系を拡げていくことである。

【解決手段】 化学式  $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+} \cdot 2[xO^{2-} + 2yA + 2\{1 - (x + 2y)\}e^-]$  (Aはケージに包接された、OH<sup>-</sup>、O<sup>-</sup>又はO<sub>2</sub><sup>-</sup>のいずれか1種以上、0 ≤ x + 2y ≤ 0.5) で示されるマイエナイト型結晶構造を有する化合物であることを特徴とする化合物超伝導体。化学式が  $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+} \cdot 2[xO^{2-} + 2yA]$  (Aはケージに包接された、OH<sup>-</sup>、O<sup>-</sup>又はO<sub>2</sub><sup>-</sup>のいずれか1種以上、0 ≤ x ≤ 1、y = 1 - x) で示されるマイエナイト型結晶構造を有する化合物を磁性イオンが含有されない方法で調製し、該化合物のケージに包接されたO<sup>2-</sup>及びAの合計(x + 2y)の50原子%以上を電子で置換することにより作成できる。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

化学式  $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+} \cdot 2[xO^{2-} + 2yA + 2\{1 - (x + 2y)\}e^{-}]$  (A はケージに包接された、 $OH^{-}$ 、 $O^{-}$  又は  $O_2^{-}$  のいずれか 1 種以上、 $0 < x + 2y < 0.5$ ) で示されるマイエナイト型結晶構造を有する化合物であることを特徴とする化合物超伝導体。

## 【請求項 2】

化学式が  $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+} \cdot 2[xO^{2-} + 2yA]$  (A はケージに包接された、 $OH^{-}$ 、 $O^{-}$  又は  $O_2^{-}$  のいずれか 1 種以上、 $0 < x < 1$ 、 $y = 1 - x$ ) で示されるマイエナイト型結晶構造を有する化合物を磁性イオンが含有されない方法で調製し、該化合物のケージに包接された  $O^{2-}$  及び A の合計成分量 ( $x + 2y$ ) の 50 原子% 以上を電子で置換することを特徴とする請求項 1 に記載した化合物超伝導体の作成方法。

10

## 【請求項 3】

前記化合物がフローテングゾーン法 (FZ法) で調製した単結晶であることを特徴とする請求項 2 に記載した化合物超伝導体の作成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、マイエナイト (MAYENITE) 型結晶構造を有する化合物からなる超伝導体及びその製造方法に関する。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

1911年に水銀の超伝導現象が発見されて以来、今日までに超伝導を示す様々な化合物が見出され、超伝導磁石や磁気センサ (SQUID) として実用化されている。特に、近年、ペロブスカイト型銅酸化物化合物群で超伝導転移温度  $T_c$  が 100 K を超える超伝導化合物が見出され (非特許文献 1)、室温超伝導体実現の可能性が高まり、精力的な研究開発が進められている (非特許文献 2、3)。

## 【0003】

この結果、ペロブスカイト型銅酸化物化合物群に加えて、 $MgB_2$  ( $T_c=39K$ ) (非特許文献 4)、 $Sr_2RuO_4$  ( $T_c=0.93K$ ) (非特許文献 5)、 $Na_{0.3}CoO_2 \cdot 1.3H_2O$  ( $T_c=5K$ ) (非特許文献 6) などの新たな超伝導化合物が見出され、超伝導を示す化合物群は広がったが、いまだ室温超伝導体の発見には至っていない。

30

## 【0004】

室温超伝導実現には、超伝導を示す新しい化合物群の更なる発見が必要である。こうした化合物群の一つの候補がエレクトライド化合物群であり、その中でも、熱的及び化学的に安定な  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  (以下 C12A7) エレクトライドが重要である。マイエナイト型結晶構造を有する C12A7 結晶は、 $CaO$  と  $Al_2O_3$  の 2 成分系の相平衡図に見られる安定な化合物で、アルミナセメントの構成成分として、広く実用化されている。

## 【0005】

本発明者らは、活性酸素種を包接する C12A7 化合物及びその製造方法に関する発明 (特許文献 1) や高濃度の活性酸素種を含む C12A7 化合物単結晶と、気泡の無い C12A7 単結晶を育成する FZ 法に関する発明 (特許文献 2) を特許出願している。

40

## 【0006】

他に、活性酸素種を包接する C12A7 化合物の製造方法としては、非晶質のカルシウムアルミネートを原料に用い、酸素分圧  $4 \times 10^4 Pa$  以上の雰囲気下に  $ni$  おいて、1100 以上、溶融温度以下に加熱する方法 (特許文献 3)、高温下で高い酸素イオン伝導性を有する基板上に酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート粉末を用いて溶射する方法 (特許文献 4)、カルシア源、アルミナ源、シリカ源を混合し、次に、加熱して、カトアイト構造を経由し、マイエナイト構造を有する無機化合物を製造する方法 (特許文献 5) が知られている。

50

## 【 0 0 0 7 】

処理前物質であるC 1 2 A 7単結晶をCa金属蒸気又はTi金属蒸気中で熱処理することにより、C 1 2 A 7中に電子を高濃度で包接することができる。本発明者らは、C 1 2 A 7に高濃度の電子を包接する方法に関する発明について特許出願している（特許文献6）。より高温で熱処理が可能であり、熱処理時間が短縮できること、及び酸素・電子置換の結果、試料表面に形成される $TiO_x$ が酸素イオン伝導体であり、置換反応がより進行する観点から、Ti金属蒸気処理の方が、Ca金属蒸気処理より優れている（特許文献7）。

## 【 0 0 0 8 】

また、本発明者らは、高い電気伝導性を有するC 1 2 A 7及び同型結晶化合物及びその製造方法（特許文献8）や導電性マイエナイト型化合物の製造方法（特許文献9～12）に関する発明を特許出願した。

10

## 【 0 0 0 9 】

【非特許文献1】J.G.Bednorz and K.A.Muller Z. Phys. B64, 189(1986)

【非特許文献2】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」, p350-452, 裳華房(1993)

【非特許文献3】前川禎通, 応用物理 75, 17(2006)

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

【非特許文献5】Y.Maeo, H.Hashimoto, K.Yoshida, S.Nishizawa, T.Fujita, J.G.Bednorz, F.Lichyenberg, Nature 372, 532(1994)

20

【非特許文献6】K.Takada, H.Sakurai, E.Takayama-Muromachi, F.Izumi, R.A.Dilanian, and T.Sasaki, Nature 422, 53(2003)

【特許文献1】特開2002-3218号公報

【特許文献2】特開2003-040697号公報

【特許文献3】特開2003-226571号公報

【特許文献5】特開2005-35858号公報

【特許文献4】特開2006-83009号公報

【特許文献6】再公表2005-000741号公報

【特許文献7】PCT/JP2006/322991

30

【特許文献8】特開2005-314196号公報

【特許文献9】特開2006-327894号公報

【特許文献10】WO2005/077859A1

【特許文献11】WO2006/129674A1

【特許文献12】WO2006/129675A1

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 1 0 】

C 1 2 A 7結晶の単位胞には2式量が含まれ、化学式は $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+} \cdot 2O^{2-}$ と記述できる。[ ]内は骨格構造の組成を示し、骨格構造には12個の多面体ケージ（内径約0.4nm）が存在する。 $2O^{2-}$ は、多面体ケージの中に包接されている酸素イオンを示しており、該酸素イオン（ $O^{2-}$ ）は、ケージ壁を構成するカルシウムイオンと緩く結合しているため「フリー酸素イオン」と呼ばれている。該フリー酸素イオンは、Ca金属蒸気又はTi金属蒸気中での熱処理などのC 1 2 A 7の還元処理により、電子に置換することができる。

40

## 【 0 0 1 1 】

また、C 1 2 A 7中のフリー酸素イオン（ $O^{2-}$ ）の一部又は全部が $OH^-$ 、酸素イオンラジカル（ $O^-$ ）、又は超酸素イオンラジカル（ $O_2^-$ ）のいずれか1種以上のアニオンで置換された化合物、すなわち、 $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+} \cdot 2[xO^{2-} + 2yA]$ （Aはケージに包接された、 $OH^-$ 、 $O^-$ 又は $O_2^-$ のいずれか1種以上、 $0 < x < 1$ 、 $y =$

50

1 - x)でも、これらの包接アニオンは、Ca金属蒸気又はTi金属蒸気を用いたC12A7の還元処理により、電子に置換することが出来る。

【0012】

すべての包接アニオンを電子で置換した結果生じる $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+} \cdot 4e^{-}$ は、電子が特定の結晶サイトを占め、電子がアニオンとしての働きをし、電子が骨格構造とイオン結合しているとみなすことができる。こうした化合物は、「エレクトライド」と呼ばれている。

【0013】

C12A7エレクトライドでは、ケージに電子が閉じ込められた状態が繋がって、電子伝導帯（以下では、「ケージ伝導帯」と呼ぶ）を構成し、ケージに電子が単位格子あたり2個以上詰まったときには、金属的な伝導を示す。ケージ伝導帯は、比較的バンド幅が狭く、フェルミ準位近傍に高密度に電子が存在する、また、電子・格子相互作用が大きいなど、理論的限界（単位格子あたり4個）まで電子濃度を高めれば、超伝導状態を実現できると考えられる。

【0014】

ペロブスカイト型銅酸化物化合物群において、Tcが100Kを超える高温超伝導体化合物が見出されているが、多くの研究開発にもかかわらず、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有力な方策は、これまでとは異なる視点から材料を見つめ、新たな超伝導化合物を見出し、超伝導化合物の系を拓げていくことである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

ペロブスカイト型銅酸化物化合物群では、二次元に束縛された銅イオンのd電子が電気伝導を担っており、超伝導転移温度以下で超伝導体に遷移する。この事実から、一次元的電子状態から構成される電子伝導帯を有する化合物でも超伝導が出現することが期待される。本発明者らは、この条件を満たす化合物の一つであるマイエナイト型結晶構造を有するC12A7エレクトライドで超伝導状態を実現できることを発見した。ナノメートル径のケージ構造を内包するマイエナイト構造では、該ケージ中に電子を包接させた場合、該電子は一次元電子状態を有する。

【0016】

本発明者らは、これまでに、チョコラフスキー法で育成したC12A7単結晶をチタン金属蒸気中で熱処理することにより、該単結晶中に、 $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 超の電子を包接したC12A7エレクトライドを製造することに成功した。該単結晶は、金属的な電気伝導を示し、室温で約 $1500 \text{ S/cm}$ の電気伝導度を示した。しかし、結晶成長中の原料融解をイリジウム坩堝中で行っているため、該坩堝から育成した単結晶中に、磁性イオンであるイリジウムが $5 \times 10^{-1}$ 原子%程度含まれているために、伝導電子と磁性イオン間のs-d相互作用により「近藤状態」が生じ、超伝導状態は実現されていなかった。本発明者らは、マンガン、鉄、イリジウム、白金などの磁性イオンを含まないC12A7エレクトライドにおいて、超伝導状態が発現することを発見した。

【0017】

すなわち、本発明は、化学式 $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+} \cdot 2[xO^{2-} + 2yA + 2\{1 - (x + 2y)\}e^{-}]$ （Aはケージに包接された、 $OH^{-}$ 、 $O^{-}$ 又は $O_2^{-}$ のいずれか1種以上、 $0 < x + 2y < 0.5$ ）で示されるマイエナイト型結晶構造を有する化合物であることを特徴とする化合物超伝導体、である。なお、化学式中のx、yは、 $O^{2-}$ およびAの分量をそれぞれ示す数値である。

【0018】

また、本発明は、化学式が $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+} \cdot 2[xO^{2-} + 2yA]$ （Aはケージに包接された、 $OH^{-}$ 、 $O^{-}$ 又は $O_2^{-}$ のいずれか1種以上、 $0 < x < 1$ 、 $y = 1 - x$ ）で示されるマイエナイト型結晶構造を有する化合物を磁性イオンが含有されない方法で調製し、該化合物のケージに包接された $O^{2-}$ 及びAの合計分量（ $x + 2y$ ）の50原

10

20

30

40

50

子%以上を電子で置換することを特徴とする上記の化合物超伝導体の作成方法、である。

【0019】

また、本発明は、前記化合物がフローテングゾーン法（FZ法）で調製した単結晶であることを特徴とする上記の化合物超伝導体の作成方法、である。

【発明の効果】

【0020】

本発明は、超伝導を示す新規な超伝導化合物群の一つとしてC12A7エレクトライドからなる超伝導体を提供するものであり、超伝導化合物の系を拡げていくことに寄与する。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0021】

本発明の超伝導体は、C12A7エレクトライドに包接されているアニオンの全体（下記の式の $x + 2y$ ）の $1/2$ 以上が電子で置換された $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+} \cdot 2[xO^{2-} + 2yA + 2\{1 - (x + 2y)\}e^-]$ （Aはケージに包接された、 $OH^-$ 、 $O^-$ 又は $O_2^-$ のいずれか1種以上、 $0 < x + 2y < 0.5$ ）の化学式で示されるマイエナイト型結晶構造を有する化合物であり、室温で金属伝導を示し、超伝導転移温度（ $T_c = \text{約}0.2K$ ）以下で、超伝導を示す。この化学式において、 $0 < x + 2y < 0.5$ の場合、 $2\{1 - (x + 2y)\}e^-$ は、 $e^- \sim 2e^-$ となり、その値を電子濃度に換算すると、約 $1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下となる。

【0022】

20

約 $1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以上の電子を包接させたC12A7エレクトライドには、約 $1.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下のアニオン（一価換算）が含まれているが、これらのアニオンは、 $O^{2-}$ 、 $OH^-$ 、 $O^-$ 又は $O_2^-$ であっても、C12A7エレクトライドの電気伝導特性には、本質的な影響を及ぼさず、超伝導転移温度以下では、超伝導体となる。しかし、 $OH^-$ イオンを電子で置換する反応は、速度が遅いため、処理前物質には、 $OH^-$ が含まれないことが望ましい。こうした $OH^-$ が含まれない処理前物質は、酸素を1容積%以上含む乾燥雰囲気中で、C12A7を製造・処理することで得ることができる。

（1）出発物質の調製

【0023】

C12A7は、例えば、カルシウムとアルミニウムを原子当量比で12：14含む原料を用い、焼成温度1200以上1415未満で固相反応させて焼結体とすることで合成される。代表的な原料は炭酸カルシウム粉末と酸化アルミニウム粉末の混合物である。

30

【0024】

本発明の超伝導体のお出発物質とされるものは、化学式が $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+} \cdot 2O^{2-}$ で示されるフリー酸素イオンを含むマイエナイト型結晶構造を有するC12A7化合物である。C12A7化合物のフリー酸素イオンを、 $OH^-$ 基、酸素イオンラジカルなどの一価のアニオンで置換した $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+} \cdot 2[xO^{2-} + 2yA]$ （Aはケージに包接された、 $OH^-$ 、 $O^-$ 又は $O_2^-$ のいずれか1種以上、 $0 < x < 1$ 、 $y = 1 - x$ ）で示される化合物でもよい。 $OH^-$ 基・電子置換は1200以上の高温還元処理を必要とするので、還元処理温度を低くするためには $OH^-$ 基の含有量が少ないことが望ましい。

40

【0025】

マイエナイト型結晶構造を有し、化学式が $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+} \cdot 2O^{2-}$ で表される化学量論組成のC12A7は、上記のC12A7の合成を水蒸気露点約 $-40$ の乾燥空気中に行い、焼成温度からの冷却過程で900付近から室温まで急冷することで得られる。しかし、乾燥酸素雰囲気中で徐冷した場合は、フリー酸素イオンの一部が活性酸素イオンラジカル（ $O^-$ ）及び超酸素イオンラジカル（ $O_2^-$ ）に置換され、水分を含む大気雰囲気中で合成した場合は、 $OH^-$ 基が含まれる。これらのアニオンを含むC12A7は、 $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+} \cdot 2[xO^{2-} + 2yA]$ （Aはケージに包接された、 $OH^-$ 、 $O^-$ 又は $O_2^-$ のいずれか1種以上、 $0 < x < 1$ 、 $y = 1 - x$ ）で示される。

【0026】

50

また、出発物質の形態は、粉末、膜、多結晶体、単結晶のいずれでもよい。フリー酸素・電子置換処理又は一価アニオン・電子置換処理により、C 1 2 A 7 に包接される電子濃度を高めるため、また、C 1 2 A 7 の表面に形成される酸化膜を完全に取り除くためには、フリー酸素・電子置換処理又は一価アニオン・電子置換処理前の C 1 2 A 7 (以下「処理前物質」という)の形態は、単結晶であることが望ましい。

#### 【0027】

処理前物質にマンガン、鉄、イリジウム、白金などの磁性イオンが含有されていると伝導電子と不純物磁性イオンとの相互作用により超伝導状態は実現できない。処理前物質から磁性イオンを除くために、C 1 2 A 7 の合成の原料として磁性イオンを含まない高純度原料を用いる必要がある。また、C 1 2 A 7 単結晶を育成する場合は、磁性材料を含む坩堝を使用することはできない。イリジウム坩堝を用いるチョコラルスキー法で育成した C 1 2 A 7 単結晶を用いることはできない。坩堝が不必要な F Z 法で育成した磁性イオンを含まない C 1 2 A 7 単結晶が最も適している。

10

#### 【0028】

処理前物質に適した形態である C 1 2 A 7 単結晶は、前記の固相反応で得られた C 1 2 A 7 焼結体を前駆体として、フローテングゾーン法 (FZ法) 又は、チョコラルスキー法 (CZ法) によって得ることができる。FZ法は、坩堝を使用しないので、育成中に磁性イオンなどの不純物の混入がなく、処理前物質として、特に好ましい。

#### 【0029】

CZ法で、イリジウム磁性イオンを含まない C 1 2 A 7 単結晶を得るためには、イリジウム以外の組成の坩堝、例えばアルミナ坩堝、カーボン坩堝を使用する必要があるが、これらの坩堝を用いた場合は、単結晶の育成は、非常に困難で、これまでに成功した例はない。

20

#### 【0030】

##### (2) 還元処理工程

C 1 2 A 7 に包接されている  $O^{2-}$ 、 $OH^-$ 、 $O^-$  又は  $O_2^-$  のいずれか 1 種以上のアニオンは、Ti 蒸気処理又は Ca 蒸気処理により、電子に置換することができる。以下に、C 1 2 A 7 に包接されている  $O^{2-}$  を電子に置換する場合について具体的に説明するが、 $OH^-$ 、 $O^-$  又は  $O_2^-$  のいずれか 1 種以上のアニオンが包接されている場合も同様である。

30

#### 【0031】

Ti 蒸気処理は、前記の PCT / JP 2006 / 322991 に記載している方法と同じ方法であり、処理前物質の C 1 2 A 7 を、チタン金属の蒸気を含む雰囲気中、1 時間以上 240 時間未満、望ましくは、10 時間超 14 時間未満保持した後、300 / 時間程度の降温速度で室温まで冷却する。

#### 【0032】

チタン金属の蒸気を含む雰囲気は、石英ガラスのような熱的、化学的耐久性のある容器中にチタン金属片や粉末と処理前物質の C 1 2 A 7 を真空封入し、600 超 1450 未満、望ましくは 1000 超 1450 未満の温度に加熱してチタン金属の蒸気を発生させて形成するとよい。C 1 2 A 7 は気相の金属蒸気と直接反応するのではなく、C 1 2 A 7 表面に堆積した金属 Ti と反応すると思われるので、容器中のチタン金属の蒸気圧は、厳密に制御する必要はない。600 超 1450 未満の範囲内の選択する熱処理温度での平衡蒸気圧にするのに十分なチタン金属片や粉末が容器中に存在すれば加熱時間が 1 時間よりも長いので平衡蒸気圧になる。例えば、内容量  $10\text{ cm}^3$  の封管用石英ガラス管中に 5 g のチタン金属を封入すれば、平衡蒸気圧を得ることができる。または、別のところで平衡蒸気圧のチタン金属の蒸気を発生させ、これを 600 以上、1450 未満に加熱している C 1 2 A 7 のところに流通させても良い。

40

#### 【0033】

いずれの方法でも、雰囲気中の酸素を除くため、雰囲気は真空にする必要がある。石英ガラス管を用いた場合には、該ガラスの軟化点未満の温度で熱処理する必要があり、熱処

50

理温度は1000 超1200 未満が適している。石英ガラスに代わって、アルミナ管を用いる場合には、1200 超1450 未満での熱処理が可能である。

【0034】

チタン金属の蒸気は、C12A7の表面にチタン金属として堆積し、C12A7の内部に包接されケージ中に含まれているフリー酸素とチタン金属とが反応して、C12A7の表面に酸化チタニウム( $TiO_x$ )膜を形成する。C12A7を保持する温度を高温に保つとC12A7中の酸素拡散が早くなり、またC12A7の表面でのチタン金属とフリー酸素との反応速度が大きくなり、フリー酸素の引き抜き、すなわちC12A7中のフリー酸素イオンが電子に置換されて減少又は消失する現象が高速に進展する。焼結体及び薄膜試料で、フリー酸素の引き抜き反応を緩やかにすることが要求される場合には、熱処理温度を600 程度の低温にすればよい。600 より低い温度では、チタン金属の蒸気圧が小さく、また、フリー酸素の引き抜き反応速度が遅く、高濃度の電子を含むC12A7化合物を作成することができない。

10

【0035】

しかし、熱処理温度が1450 を超えるとC12A7が分解する、又は、融解してしまうためC12A7エレクトライドを得ることが出来ない。また、熱処理時間が240時間を越えると、石英管などから酸素が析出し、フリー酸素の引き抜き反応が抑制され、C12A7エレクトライド中の電子濃度は飽和してしまう。石英ガラスからの酸素析出量が多いときは、逆に、電子含有量は減少してしまう。

【0036】

保持時間は1時間程度からフリー酸素の引き抜き反応が見られるが、保持時間の長さと共に、引き抜かれるケージ中に含まれていたフリー酸素量が増加し、C12A7表面の $TiO_x$ 層が厚くなる。しかし、C12A7表面が完全に $TiO_x$ で覆われても、 $TiO_x$ 中を酸素が拡散するために、引き抜き反応が阻害されることはなく、熱処理時間を十分長く取れば、ほぼ完全に、すなわち約95%以上のフリー酸素を電子で置換することができる。引き抜かれたフリー酸素量、すなわちC12A7のケージ中に含まれる電子濃度は、X線回折スペクトル、 $TiO_x$ 層の厚さ、0.4 eV及び2.8 eV付近にピークを持つ光吸収バンド強度、又は電気伝導度から求める事ができる。

20

【0037】

Ca蒸気処理は、前記の特願2005-510971(再公表2005-000741号公報)に記載している方法と同じ方法であり、処理前物質のC12A7を、Ca蒸気を含む雰囲気中、600 以上、800 未満の温度、望ましくは700 の温度に、4時間から240時間保持した後、300 /時間程度の降温度速度で室温まで冷却する。Ca蒸気を含む雰囲気は、石英ガラスのような熱的、化学的耐久性のある容器中にCa金属片や粉末と処理前物質を真空封入するとよい。

30

【0038】

Ca金属蒸気は、単結晶の表面に堆積し、単結晶内部に包接されているフリー酸素と反応して、表面に酸化カルシウム層を形成する。単結晶を保持する温度が600 未満、特に500 以下では、フリー酸素の引き抜き反応が著しく遅く、800 以上では、フリー酸素の引き抜きが急速に進み、C12A7化合物が分解してしまう。保持時間の長さと共に、引き抜かれるフリー酸素量が増加し、表面の酸化カルシウム層が厚くなる。700 で、240時間保持するとほぼ全量のフリー酸素が引き抜かれ、電子と置き換わり、酸化カルシウム層の内側にエレクトライドC12A7化合物が形成される。引き抜かれたフリー酸素量は、X線回折スペクトル、酸化カルシウム層の厚さ、0.4 eVにピークを持つ光吸収バンド強度、又は電気伝導度から求める事ができる。

40

【実施例1】

【0039】

本発明を実施例により、より詳細に説明する。高純度の炭酸カルシウム粉末(4N)と酸化アルミニウム粉末(4N)を原子当量比で12:14に混合し、アルミナ坩堝中で均一になるように混合し、焼成温度1300 で固相反応させて焼結体を作成した。

50

## 【0040】

作成したC12A7焼結体をロッド形状にプレス成型した。該ロッドを用いて、酸素1容積%を含むアルゴンガス雰囲気中で、FZ法によりC12A7単結晶を育成した。育成した単結晶は、無色透明で、電氣的絶縁性(<約 $10^{-11} \text{Scm}^{-1}$ )であった。また、電子スピン共鳴吸収測定及び赤外光吸収スペクトルから、酸素イオンラジカル及びOH基は含まれていないことが分かる。また、電子スピン共鳴吸収スペクトルから、磁性イオンが含まれていないことが分かる。

## 【0041】

すなわち、FZ法では、育成された結晶が急冷されていること及び雰囲気中に水分が含まれていないために、結晶中には、酸素イオンラジカル、超酸素イオンラジカル及びOH基が含まれず、FZ法で育成された単結晶は、化学式 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} \cdot 2[\text{xO}^{2-} + 2\text{yA}]$  (Aはケージに包接された、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{O}^-$ 又は $\text{O}_2^-$ のいずれか1種以上、 $\text{y} = 1 - \text{x}$ )において $\text{x} = 1$ に相当する。

10

## 【0042】

FZ法で育成したC12A7単結晶(2mm×1mm×0.1mm)を、金属Ti粉末7gと共にシリカガラス管(1cm)に入れ、ロータリーポンプで $10^{-2} \text{Pa}$ 程度に真空引きした後、約5cmの長さでシリカガラス管を封止した。封止したシリカガラス管を電気炉中で1000に昇温し、Ti金属蒸気を発生させて12時間保持しC12A7を還元処理した。

20

## 【0043】

還元処理中の容器内の雰囲気は、封入シリカ管中の金属Tiが酸素を吸収するために、真空度が向上し、強い還元雰囲気になる。また、金属Ti膜がC12A7単結晶上に堆積し、C12A7単結晶中のフリー酸素と反応して、表面に $\text{TiO}_x$ 膜を形成する。 $\text{TiO}_x$ 膜の形成は、X線回折スペクトルから確認した。

## 【0044】

該還元処理を経たC12A7単結晶は黒茶色を呈し、室温で約 $1500 \text{Scm}^{-1}$ の電気伝導性を示した。また、電気伝導率は、温度の低下とともに増加する金属的電気伝導を示した。2.8eV付近にピークを有する強い光吸収があり、その吸収係数の値から、電子濃度は、 $1.2 \times 10^{23} \text{cm}^{-3}$ と見積もられた。

30

## 【0045】

得られた試料表面に形成された $\text{TiO}_x$ 膜を、1500番研磨紙を用いて、機械的に取り除いた後、4端子の電極を取り付け、電気抵抗率を極低温まで4端子法で測定した。図1に、試料の電気抵抗率の温度依存性を示す。0.2K付近から電気抵抗率の急激な落ち込みが観測され、0.15Kで電気抵抗率がゼロになった。また、図2に示すように、試料に外部磁場を印加すると、電気抵抗率が落ち込む温度が、磁場の強さと共に、低温側にシフトした。以上の結果から、C12A7エレクトライドが0.2Kの $T_c$ をもつ超伝導体であることが示された。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0046】

本超伝導体は、ジョセフソン素子などの電子デバイス材料として、またそれらの電子素子間の配線材料として使用することが出来る。

40

## 【図面の簡単な説明】

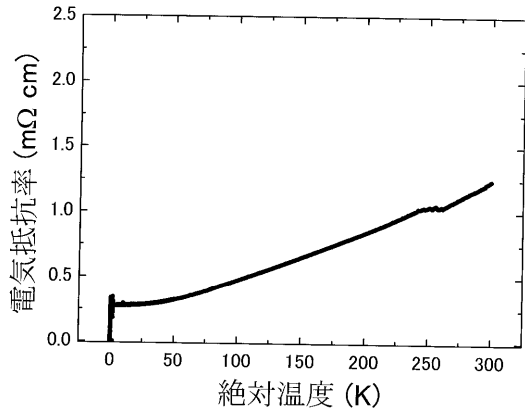
## 【0047】

【図1】実施例1で得られたC12A7エレクトライド単結晶の電気抵抗率の温度依存性を示すグラフである。

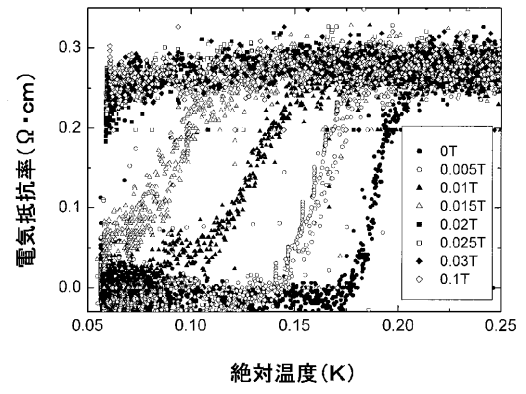
【図2】実施例1で得られたC12A7エレクトライド単結晶の磁場を印加したときの電気抵抗率の温度依存性を示すグラフである。



【 図 1 】



【 図 2 】



## フロントページの続き

(72)発明者 平野 正浩

東京都世田谷区松原 5 - 5 - 6

(72)発明者 小濱 芳允

神奈川県横浜市長津田町みなみ台 5 - 1 1 - 1 プレステージ・ヒルズみなみ台 4 0 5 号室

(72)発明者 阿竹 徹

神奈川県横浜市長津田 4 - 2 3 - 2 - 4 0 5

(72)発明者 川路 均

神奈川県横浜市青葉区桂台 1 - 1 6 - 9

F ターム(参考) 4G047 JA02 JB03 JB10 JC14 KB04 KB16 KB17 LB02

4G076 AA18 AB03 AB09 BA38 BA40 BA42 BC08 BD02 CA11 CA34

DA04

4G077 AA02 BC51 CE03 HA08

4M113 BA26 BA28 CA16 CA31 CA42

5G321 AA01 CA01 CA04

【要約の続き】

【選択図】図 1