

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5558115号  
(P5558115)

(45) 発行日 平成26年7月23日(2014.7.23)

(24) 登録日 平成26年6月13日(2014.6.13)

(51) Int.Cl.		F I	
CO1G	1/00 (2006.01)	CO1G	1/00 S
CO1B	25/08 (2006.01)	CO1B	25/08 Z
CO1G	49/00 (2006.01)	CO1G	49/00 D
CO1G	53/00 (2006.01)	CO1G	53/00 A

請求項の数 2 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2009-554329 (P2009-554329)	(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
(86) (22) 出願日	平成21年2月17日(2009.2.17)	(74) 代理人	100108671 弁理士 西 義之
(86) 国際出願番号	PCT/JP2009/052714	(72) 発明者	細野 秀雄 神奈川県大和市中央林間4-9-13-3 01
(87) 国際公開番号	W02009/104611	(72) 発明者	神原 陽一 東京都町田市成瀬台2-21-18
(87) 国際公開日	平成21年8月27日(2009.8.27)	(72) 発明者	平野 正浩 東京都世田谷区松原5-5-6
審査請求日	平成22年8月26日(2010.8.26)	(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
(31) 優先権主張番号	特願2008-35977 (P2008-35977)		最終頁に続く
(32) 優先日	平成20年2月18日(2008.2.18)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
特許法第30条第1項適用 Inorganic Chemistry Vol. 46 No. 19 (2007年9月17日、日本時間2007年8月18日にweb公開) American Chemical Society発行第7719-7721ページに発表			

(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  $LaNiOP_n$  [ここで、 $P_n$ は、 $P$ 又は $As$ 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  $La$  イオンを  $Ca^{2+}$  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  $LaNiOP_n$  [ここで、 $P_n$ は、 $P$ 又は $As$ である。] で示される化合物の  $La$  イオンを  $Ca^{2+}$  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、遷移金属元素の  $Ni$  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100 K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、 $Sr_2RuO_4$  ( $T_c = 0.93$  K) (非特許文献3)、二ホウ化マグネシウム ( $T_c = 39$  K) (非特許文献4、特許文献1)、 $Na_{0.3}CoO_2 \cdot 1.3H_2O$  ( $T_c = 5$  K) (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 $T_c = 40$  K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 $LaOFeAs$ が超伝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5 Kから40 Kまで変化する。また、 $Hg$ 、 $Ge_3Nb$ などの旧来の超伝導体が、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、超伝導発生機構(BCS機構)とされているのに対して、強電子相関系での超伝導は、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が反平行に配置したスピン一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が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、電子のスピン間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。

【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)

【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, 50

( 1 9 8 9 )

【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)

【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】

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、 $L_n T M O P_n$ 化合物群「 $L_n$ 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。」において、 $L_n$ (Y及び希土類金属元素)、TM(遷移金属元素)、 $P_n$ (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、 $L_n T M O P_n$ 結晶体の格子定数を変化させることによって、 $T_c$ を制御し得ることを見出し、 $T_c$ が最高温度になるように、 $L_n T M O P_n$ 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、磁気整列の障害となるため、超伝導が実現しやすくなる。

【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 $L_n T M O P_n$ 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、 $L_n T M O P_n$ 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、 $T_c$ が25K以上の超伝導化合物を見出した。特に、 $L a N i O P_n$ で示される超伝導化合物のLaイオンを二価の金属イオンである $C a^{2+}$ で適量だけ置換することにより $T_c$ を高めることができることを見出した。

10

20

30

40

50

## 【0013】

すなわち、本発明は、(1)化学式  $\text{LaNiOP}_n$  [ここで、 $P_n$ は、 $P$ 又は $As$ 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  $\text{La}$ イオンを  $\text{Ca}^{2+}$ 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。

## 【0014】

また、本発明は、(2)化学式  $\text{LaNiOP}_n$  [ここで、 $P_n$ は、 $P$ 又は $As$ である。]で示される化合物の  $\text{La}$ イオンを  $\text{Ca}^{2+}$ 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超伝導化合物の製造方法、である。

10

## 【発明の効果】

## 【0015】

本発明は、高い超伝導転移温度を実現可能な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。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0016】

【図1】比較例1, 参考例1, 参考例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, 参考例1, 参考例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, 参考例1, 参考例2で得られた焼結体の  $T_c$  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。

20

【図4】比較例3, 参考例3で得られた焼結体のX線回折パターンである。

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

【図6】参考例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。

30

【図10】比較例4, 実施例1, 比較例5, 実施例2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。

【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及び参考例4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, 参考例4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, 参考例4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】参考例4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。

40

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0017】

本発明の超伝導化合物は、一般化学式  $\text{LaNiOP}_n$  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であり、該化合物は、 $ZrCuSiAs$  型(空間群 $P4/nmm$ )の結晶構造を有する。ここで、 $P_n$ は、 $P$ 又は $As$ である。

## 【0018】

該化合物の結晶構造は、電気伝導度の低い  $\text{LaO}$  層と、金属的な電気伝導を示す  $\text{NiP}_n$  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、 $\text{NiP}_n$  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

50

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。

#### 【0019】

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、 $L_n T M O P_n$ 化合物群では、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  $F e$  及び  $N i$  が最も望ましい。

10

#### 【0020】

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、 $L_n T M O P_n$ 化合物群では、 $L_n O$ 層と  $T M P_n$ 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。

20

#### 【0021】

磁気モーメントを有しない  $Y$ 、 $L a$ 、 $L u$  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  $L_n T M O P_n$  化合物では、格子常数が異なり、その結果、間接的に、 $T M - P_n$  結合の共有性の大きさに影響を与え、 $T_c$  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、 $L a$  イオンが最も適している。

#### 【0022】

電気伝導又は超伝導に寄与する電子の数及び状態は、 $L_n T M O P_n$ 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  $L_n$  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る。その変化の結果として、置換量に応じて  $T_c$  を制御することができる。電荷の異なるイオンは、 $L_n O$  層に添加する方が、 $T M P_n$  層に添加するより望ましい。これは、 $T M P_n$  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、 $L_n O$  層への添加は、 $T M P_n$  層へ電子又はホールを供給はするが、 $T M P_n$  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。

30

#### 【0023】

すなわち、 $L_n O$  層の酸素イオン ( $O^{2-}$ ) を一価の陰イオン ( $F^-$ 、 $C l^-$ 、 $B r^-$ ) 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、 $T M P_n$  層に電子を供給し、 $T_c$  を上昇させることができる。特に、参考例3及び参考例4にも示すように、 $L a F e O A s$  及び  $S m F e O A s$  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、 $T_c$  が20K超に上昇した。

40

#### 【0024】

また、 $L_n O$  層の  $L_n$  イオン ( $L_n^{3+}$ ) を二価の金属イオン ( $M g^{2+}$ 、 $C a^{2+}$ 、 $S r^{2+}$ 、 $B a^{2+}$ ) で約25モル%以下まで置換することにより、 $T_c$  を変化させることができる。参考例2に示すように、 $L a F e O P$  に  $C a^{2+}$  を添加して  $L a$  イオンを  $C a$  イオンで一部置換すること、実施例1、2に示すように、 $L a N i O P$  及び  $L a N i O A s$  に  $C a^{2+}$  を添加して  $L a$  イオンを  $C a$  イオンで一部置換することにより、 $T_c$  が2K以上上昇した。また、 $L_n O$  層の  $L_n$  イオン ( $L_n^{3+}$ ) を四価の金属イオン ( $T i^{4+}$ 、 $Z r^{4+}$ 、 $H f^{4+}$ 、

50

$C^{4+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Pb^{4+}$ ) で約 25 モル% 以下まで置換することで、置換量に応じて  $T_c$  を制御することができる。

【0025】

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  $T_c$  への影響も考えられる。また、 $Pn$  及び酸素イオン ( $O^{2-}$ ) 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  $T_c$  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、 $T_c$  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。

【0026】

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。

【0027】

$LnTMOPn$  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  $TM$  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。

【0028】

以下に、 $LaFeOAs$  を例に、 $LnTMOPn$  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、 $La$ 、 $Fe$ 、 $As$  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。

【0029】

得られた焼結体 ( $LaAs$ 、 $Fe_2As$ 、及び  $FeAs$  の混合物である。) と無水化した  $La_2O_3$  を、 $La$  と  $Fe$  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、真空に排気した後、室温で不活性ガスを導入する。 $LaFeOAs$  にフッ素をドーピングする場合は、前記混合体に、 $LaF_3$  と  $La$  の混合体を  $La_2O_3$  に対するモル比率で、約 0.01 以上 0.2 以下を添加すればよい。

【0030】

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  $As$  が昇華しやすいことを考慮し、混合粉末には、 $As$  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、 $LaFeOAs$  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、 $As$  が揮発し、異相が生じてしまう。

【0031】

10

20

30

40

50

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、ZrCuSiAs型(空間群P4/nmm)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。

#### 【0032】

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MgO基板上にLaFeOAs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。

10

#### 【0033】

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5K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]

#### 【0034】

(LaFeOP焼結多結晶体)

市販のLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(純度99.99モル%、日本高純度化学株式会社)を600で10時間空気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。

20

#### 【0035】

得られた焼成体は、LaP, Fe<sub>2</sub>P, FePの混合物(混合物A)であった。混合物Aと脱水したLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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。

30

#### 【0036】

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。

#### 【0037】

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<sub>c</sub>にばらつきがみられるが、このばらつきは、酸素イオン(O<sup>2-</sup>)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<sub>c</sub>には良い相関が見られ、該格子定数が小さくなると、T<sub>c</sub>が高くなることが示された。

40

[参考例1]

#### 【0038】

50

( $F^-$ 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。

【0039】

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  $LaFeOP$  多結晶体と比較し、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。

10

【0040】

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、7 K 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 3 K 超高くなった。

[参考例 2]

【0041】

( $Ca^{2+}$  添加  $LaFeOP$  焼結多結晶体)

$Fe$  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、1000 で 10 時間焼成し、 $FeP$  を作成した。また、 $CaCO_3$  (純度 99.99%、日本高純度化学株式会社) を、空気中で、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。

20

【0042】

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  $LaFeOP$  多結晶体と比較し、格子定数が小さくなっていることから、 $Ca^{2+}$  が  $La^{3+}$  を一部置換したことが示された。

30

【0043】

上記で作成された  $Ca^{2+}$  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) ( $Ca^{2+}$  添加) に示すように、5 K 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、 $Ca^{2+}$  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。 $Ca^{2+}$  による  $La^{3+}$  の適量の置換により  $T_c$  が 1 K 程度高くなった。

[比較例 2]

【0044】

( $SmFeOP$  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、 $T_c$  が 2 K 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、 $T_c$  が低下することが示された。

40

[比較例 3]

【0045】

( $LaFeOAs$  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 時間空気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

50

・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, Fe<sub>2</sub>As, FeAsの混合物（混合物B）であった。混合物Bと脱水したLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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。

【0046】

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。

[参考例3]

【0047】

（F<sup>-</sup>添加LaFeOAs多結晶体）

比較例1により作成した無水La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のXモル%（X=0モル%~20モル%）を、LaF<sub>3</sub>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。

【0048】

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LaFeOAs相であることがわかった。また、格子定数は、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<sup>-</sup>によるO<sup>2-</sup>の置換量を決定した。F<sup>-</sup>の含有量は、約20モル%まで可能であった。それ以上にLaF<sub>3</sub>を原料に仕込むと、未反応LaF<sub>3</sub>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2007-320829号公報記載の合成法では、F<sup>-</sup>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。

【0049】

（F<sup>-</sup>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。

【0050】

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、合成プロセス中でのLa金属の酸化が低減され、作成されたLaFeOAs多結晶体中のO<sup>2-</sup>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。

【0051】

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<sup>-</sup>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。

【0052】

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<sup>-</sup>含有量によるT<sub>c</sub>は、該F<sup>-</sup>含有量に依存し、該F<sup>-</sup>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<sup>-</sup>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<sub>c</sub>が20K超の高温となることが示された。

[比較例4]

【0053】

10

20

30

40

50

(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LaP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。

【0054】

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。

10

【実施例1】

【0055】

( $F^-$ ,  $Ca^{2+}$ , 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、参考例1及び参考例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1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。

20

[比較例5]

【0056】

(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。

30

【実施例2】

【0057】

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

実施例1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]

【0058】

(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、SmAs- $Fe_2As$ -FeAs混合粉末 (混合物C)であった。

40

【0059】

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SmFeAs

50

O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。

[参考例4]

【0060】

(F<sup>-</sup>添加SmFeAsO多結晶焼結体)

比較例6により作成した無水Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末にSmF<sub>3</sub>(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%を加えた。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。

【0061】

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SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>(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、格子状数から決定した。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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、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。

【0062】

(F<sup>-</sup>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及び参考例4で得られた多結晶焼結体の電気抵抗及び磁化を4.2K~300K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<sup>-</sup>添加SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>(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)。

【0063】

また、図12に示すように、x=0(フッ素ノンドープ)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<sub>c</sub>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。

【産業上の利用可能性】

【0064】

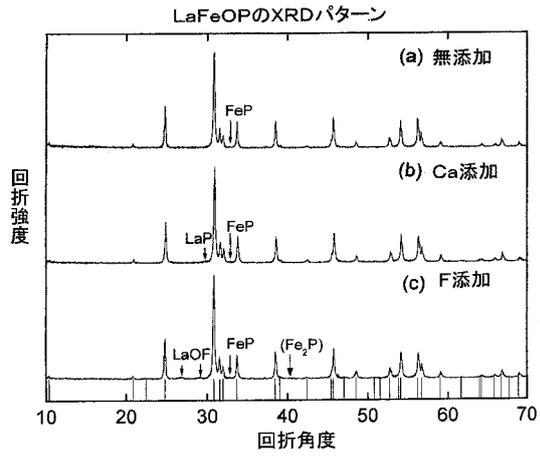
本発明の超伝導化合物は、公知のペロブスカイト型銅酸化物系超伝導化合物と異なり、遷移金属のNiを含むオキシブニクタイト化合物であり、安価に製造することができる。さらに、本発明は、化学組成を変化させることで、T<sub>c</sub>の更なる高温化の可能性があり、臨界磁場を大きくできる超伝導化合物を提供する。

10

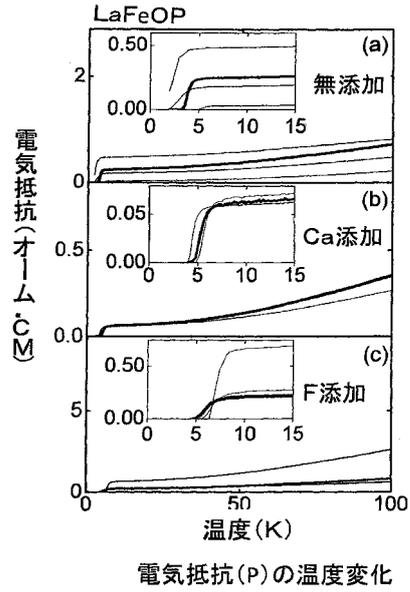
20

30

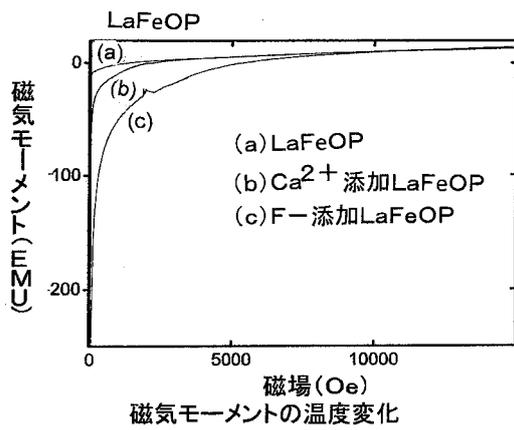
【図1】



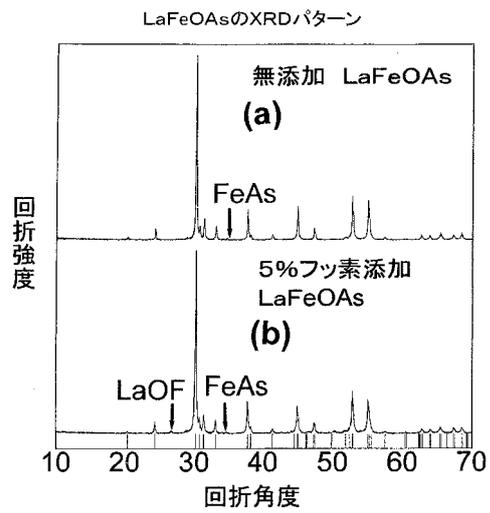
【図2】



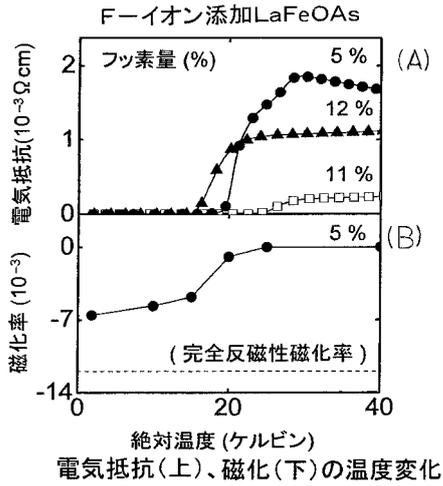
【図3】



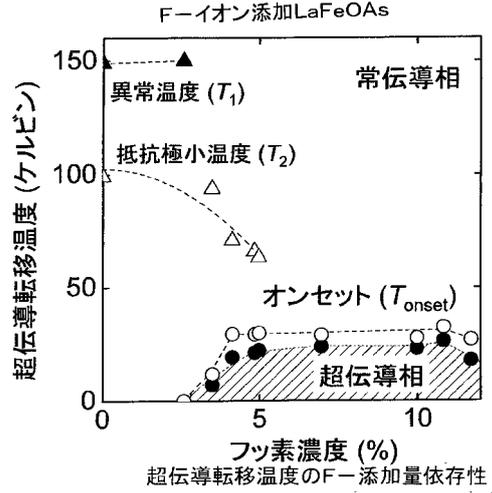
【図4】



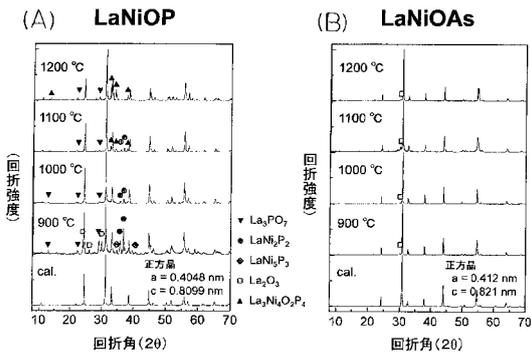
【図5】



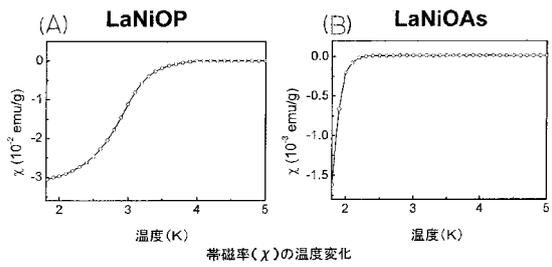
【図6】



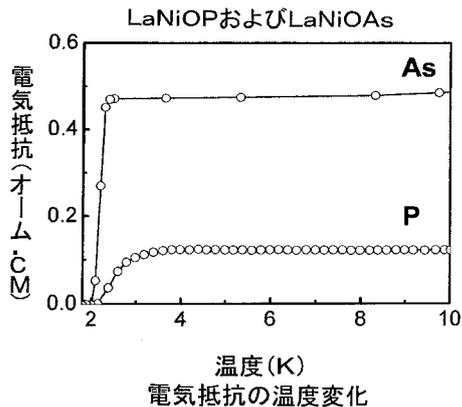
【図7】



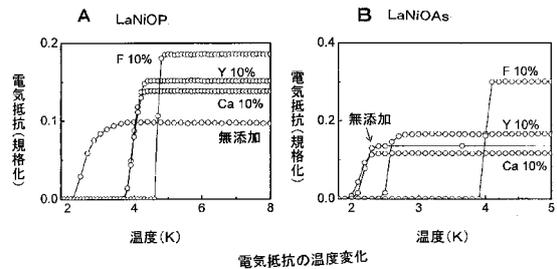
【図9】



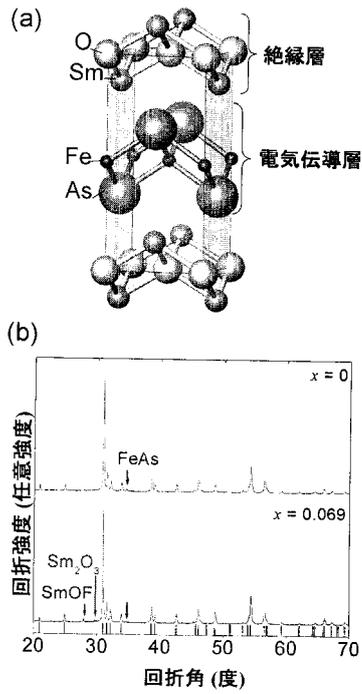
【図8】



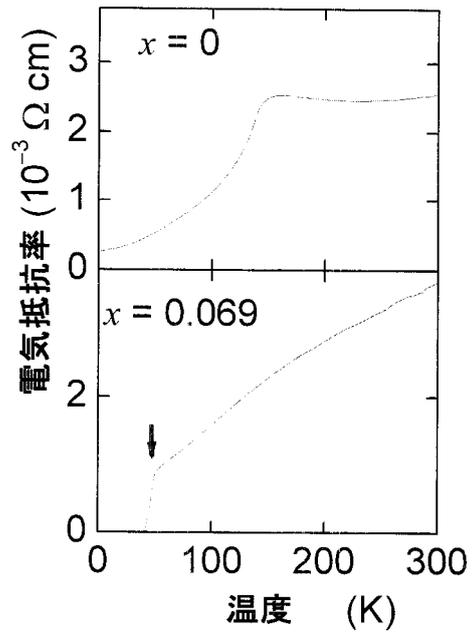
【図10】



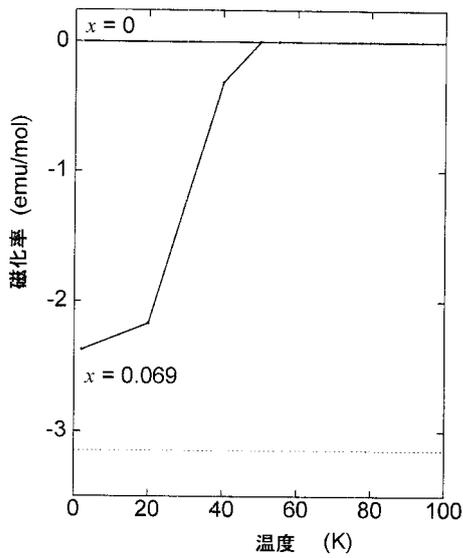
【図 1 1】



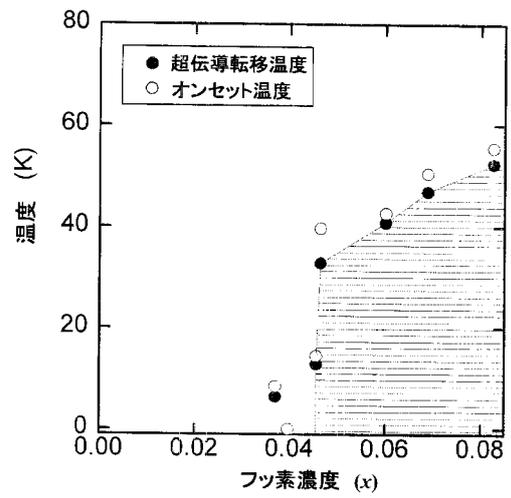
【図 1 2】



【図 1 3】



【図 1 4】



## フロントページの続き

特許法第30条第1項適用 2007年秋季第68回応用物理学会学術講演会講演予稿集 第1分冊(2007年9月4日) 社団法人応用物理学会発行第275ページに発表

特許法第30条第1項適用 <http://mat-gcoe-titech.jp/eng/event/2007/12/post.php> (2007年12月10日) に発表

(72)発明者 柳 博

東京都大田区北千束1-36-5北千束宿舎RB33

審査官 佐藤 哲

(56)参考文献 特開2007-320829(JP,A)

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年 8月21日, 第62巻第2号(第62回年次大会) 第3分冊, Page609(22pWH-14)

Y.KAMIHARA et al., Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP, Journal of The American Chemical Society, 2006年 8月 9日, Vol.128 No.31, Pages10012-10013

岡田宏成, オキシニクタイト化合物LaFeAs(01-xFx)とSmFeAs0の圧力効果, 第49回高圧討論会講演要旨集, 日本高圧力学会, 2008年11月 1日, 第18巻 特別号, Page166

D.JOHNRENDT et al., Pnictide Oxides:A New Class of High-Tc Superconductors, Angewandte Chemie International Edition, 2008年 6月16日, Vol.47 No.26, Pages4782-4784

T.WATANABE et al., Nickel-Based Oxyphosphide Superconductor with a Layered Crystal Structure, LaNiOP, Inorganic Chemistry, 2007年 9月17日, Vol.46 No.19, Pages7719-7721

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G 1/00 - 23/08

C01B 25/00 - 25/46

C01G 49/00 - 49/08

C01G 49/10 - 99/00

JSTPlus(JDreamIII)

JST7580(JDreamIII)

CAplus(STN)