

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6210587号
(P6210587)

(45) 発行日 平成29年10月11日(2017.10.11)

(24) 登録日 平成29年9月22日(2017.9.22)

(51) Int.Cl.		F I			
CO1G	1/00	(2006.01)	CO1G	1/00	ZAAS
HO1L	39/12	(2006.01)	HO1L	39/12	C
CO1G	29/00	(2006.01)	CO1G	29/00	
HO1B	12/02	(2006.01)	HO1B	12/02	

請求項の数 1 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2013-128379 (P2013-128379)	(73) 特許権者	305027401 公立大学法人首都大学東京 東京都新宿区西新宿二丁目3番1号
(22) 出願日	平成25年6月19日(2013.6.19)	(73) 特許権者	301021533 国立研究開発法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1
(65) 公開番号	特開2014-31307 (P2014-31307A)	(73) 特許権者	301023238 国立研究開発法人物質・材料研究機構 茨城県つくば市千現一丁目2番地1
(43) 公開日	平成26年2月20日(2014.2.20)	(74) 代理人	100150876 弁理士 松山 裕一郎
審査請求日	平成28年5月23日(2016.5.23)	(72) 発明者	水口 佳一 東京都八王子市南大沢1-1 公立大学法人 首都大学東京南大沢キャンパス内
(31) 優先権主張番号	特願2012-156182 (P2012-156182)		
(32) 優先日	平成24年7月12日(2012.7.12)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 BiS₂系超伝導体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ビスマス(Bi)と硫黄(S)とを主成分とするBiS₂系層と、前記BiS₂系層に隣接し、前記BiS₂系層のキャリア制御が可能なスペーサー層とを備え、

下記(a)又は(b)で表されるBiS₂系超伝導体。

(a)組成が一般式ReO_{1-x}F_xBiS₂で表され、

前記Reが、Ndであり、前記xが、0.1 < x < 0.7を満たすか、

前記Reが、Laであり、前記xが、0.5 < x < 0.7を満たすか、

又は前記Reが、Ceであり、前記xが、0.3を満たし、

且つ空間群がP4/nmmである正方晶の層状構造を有するものである。

(b)組成がBi₆O₄S₄(SO₄)_xで表され、xが0.4 < x < 0.8を満たし、

空間群がI4/mmmである正方晶の層状構造を有するものである。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、BiS₂系超伝導体に関する。特に、本発明は、ビスマス(Bi)及び硫黄(S)を主成分としたBiS₂系超伝導層を有する層状のBiS₂系超伝導体に関する。

【背景技術】

【0002】

20

1911年、オランダのオンネスらにより超伝導現象が発見されて以来、様々な種類の超伝導物質系が発見されてきた。現状、実用化が容易な金属系超伝導、及び超伝導転移温度が非常に高い高温超伝導系の実用化が進められている。高い超伝導転移温度を持つ物質系として銅酸化物系が挙げられ、さらに2008年に第二の高温超伝導系である鉄系超伝導系が発見された。どちらも層状の結晶構造を有し、超伝導状態を発現する特有の超伝導層が存在している。例えば、銅酸化物系の場合は CuO_2 層、鉄系の場合は Fe_2An_2 層（ただし、AnはP、As、S、Se、Te）である。

【0003】

従来、例えば、FeAs面を有する鉄系超伝導体において、FeAs面のFeを部分的に他の元素に置換するとともに原子空孔を導入してコドーピングした鉄系超伝導体が知られている（例えば、特許文献1参照。）。特許文献1に記載の鉄系超伝導体によれば、FeAs面のFeを部分的に他の元素に置換しただけの鉄系超伝導体と比較して、超伝導転移温度を向上させることができる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2012-66960号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

20

しかし、これまでの銅酸化物系超伝導体や特許文献1等に記載の鉄系超伝導体においては、構成元素にAs等の毒性を有する元素を含んでおり、超伝導技術を更に広く実用化するためには毒性を有する元素がないことが好ましい。また、超伝導体を構成する主成分として、地球上に比較的多く存在する元素を用いることが好ましく、新たな第三の高温超伝導系を開発することが求められている。

【0006】

したがって、本発明の目的は、毒性元素を含まず、地球上に比較的豊富に存在する元素を主成分として構成された、 BiS_2 系超伝導体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

30

本発明者らは、上記課題を解消するために鋭意検討した結果、毒性を有しないビスマス系の化合物を用いた化合物においてビスマス化合物の層とスペーサー層とが形成されてなる化合物が超伝導体として有用であることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、上記目的を達成するため、ビスマス(Bi)と硫黄(S)とを主成分とする BiS_2 系層と、 BiS_2 系層に隣接し、 BiS_2 系層のキャリア制御が可能なスペーサー層とを備える BiS_2 系超伝導体が提供される。

【0008】

また、上記 BiS_2 系超伝導体において、スペーサー層が、希土類元素の酸化物であって、当該酸化物を構成する酸素原子(O)の一部が酸素原子と異なる原子に置換されていてもよい。

40

【0009】

また、上記 BiS_2 系超伝導体において、異なる原子が、フッ素原子(F)であってもよい。

【0010】

また、上記 BiS_2 系超伝導体において、組成が一般式 $ReO_{1-x}F_xBiS_2$ で表され、Reがスカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、及びランタノイド元素からなる群から選択される希土類元素であり、xが、 $0 < x < 1$ を満たし、空間群が $P4/nm$ である正方晶の層状構造を有していてもよい。

【0011】

また、上記 BiS_2 系超伝導体において、Reが、Ndであり、xが、 $0.1 < x < 0$

50

. 7を満たしてもよい。

【0012】

また、上記BiS₂系超伝導体において、Reが、Laであり、xが、0.5 x 0.7を満たしてもよい。

【0013】

また、上記BiS₂系超伝導体において、組成がBi₆O₄S₄(SO₄)_xで表され、xが0.4 x 1.0を満たし、空間群がI4/mmmである正方晶の層状構造を有してもよい。

【発明の効果】

【0014】

本発明に係るBiS₂系超伝導体によれば、毒性元素を含まず、地球上に比較的豊富に存在する元素を主成分として構成された、BiS₂系超伝導体を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】実施例2に係るLaO_{1-x}F_xBiS₂(x=0.5)の磁化率の温度依存性を示す図である。

【図2】実施例2に係るLaO_{1-x}F_xBiS₂(x=0.5)の磁化率の温度依存性の拡大図である。

【図3】実施例3に係るNdO_{1-x}F_xBiS₂(x=0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7)の磁化率の温度依存性を示す図である。

【図4】実施例3に係るNdO_{1-x}F_xBiS₂(ただし、x=0.3)の電気抵抗率の温度依存性を示す図である。

【図5】実施例3に係るNdO_{1-x}F_xBiS₂(ただし、x=0.3)の電気抵抗率の温度依存性の拡大図である。

【図6】LaO_{1-x}F_xBiS₂(x=0、0.2、0.5、0.7)のX線粉末回折パターンである。

【図7】NdO_{1-x}F_xBiS₂(x=0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7)のX線粉末回折パターンである。

【図8】ReO_{1-x}F_xBiS₂の結晶構造の模式図である。

【図9】実施例4に係るBi₆O₄S₄(SO₄)_x超伝導体(x=0.5)の磁化率の温度依存性を示す図である。

【図10】実施例4に係るBi₄O₄S₃=Bi₆O₄S₄(SO₄)_x超伝導体(x=0.5)の電気抵抗率の温度依存性を示す図である。

【図11】Bi₄O₄S₃=Bi₆O₄S₄(SO₄)_x超伝導体(x=0.5)のX線構造解析の結果(リートベルト解析)を示す図である。

【図12】Bi₆O₄S₄(SO₄)_xの結晶構造の模式図である。

【図13】実施例5に係るLaO_{1-x}F_xBiS₂超伝導体の電気抵抗率の温度依存性を示す図である。

【図14】実施例6に係るCeO_{1-x}F_xBiS₂超伝導体の電気抵抗率の温度依存性を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

(BiS₂系超伝導体の概要)

本発明の実施の形態に係るBiS₂系超伝導体は、ビスマス(Bi)と硫黄(S)とを主成分とする超伝導層としてのBiS₂系層と、BiS₂系層に隣接し、BiS₂系層のキャリア制御が可能なスペーサー層とを備え、層状の結晶構造を有する超伝導体である。具体的に、本実施の形態に係るBiS₂系超伝導体は、キャリアが移動するBiS₂系層とキャリアを生み出すスペーサー層とが重なって層状になっている。すなわち、BiS₂系層をスペーサー層が挟む形態(若しくは、スペーサー層をBiS₂系層が挟む形態)である。スペーサー層で生み出されたキャリアがBiS₂系層に供給され、BiS₂系層が

10

20

30

40

50

金属化する。なお、 BiS_2 系層は、具体的には1層以上の BiS_2 層を含んで構成される。なお、 BiS_2 系層という場合には1又は2層以上の層が形成されている場合を意味し、 BiS_2 層という場合には1層のみの層を意味する。

【0017】

(組成の概要)

このような本発明の実施の形態に係る BiS_2 系超伝導体は、以下の組成及び空間群を満たす正方晶の層状構造を有する化合物を合成することで得られる。すなわち、組成が一般式 $\text{ReO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ で表され、 Re がスカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、及びセリウム(Ce)等のランタノイド元素からなる群から選択される希土類元素であり、 x が $0 < x < 1$ を満たし、空間群が $P4/nmm$ である正方晶の層状構造を有する化合物を合成して得られる。また、上記の組成の中でも特に、 Re が、 Nd であり、 x が、 $0.1 < x < 0.7$ 、さらには $0.1 < x < 0.3$ を満たすもの、及び Re が、 La であり、 x が、 $0.5 < x < 0.7$ を満たすものが好ましい。また、組成が $\text{Bi}_6\text{O}_4\text{S}_4(\text{SO}_4)_x$ で表され、 x が $0.4 < x < 1.0$ を満たし、空間群が $I4/mmm$ であるものも好ましく用いられる。

10

【0018】

(BiS_2 系層)

上記の組成と空間群とを満たすことにより形成される BiS_2 系層は、 BiS_2 により形成される1層又は複数の層である。

【0019】

(スペーサー層)

上記の組成と空間群とを満たすことにより形成されるスペーサー層は、希土類元素の酸化物からなる層であって、当該酸化物を構成する酸素原子(O)の一部が酸素原子と異なる原子に置換されている層である。異なる原子としては、フッ素原子(F)が好ましく挙げられる。

20

【0020】

すなわち、本実施の形態においては、スペーサー層を構成する原子を部分的に他の原子に置換することや、スペーサー層を構成するイオンを部分的に欠損させることでスペーサー層からキャリアが生み出され、生み出されたキャリアが BiS_2 系層に供給されることで BiS_2 系層が金属化される。スペーサー層は、例えば、希土類元素(レアアース)の酸化物であって、当該酸化物を構成する酸素原子(O)の一部を酸素原子とは異なる原子(例えば、酸素イオンより価数が小さいイオンになる原子)に置換して構成される。また、スペーサー層は、例えば、酸化物イオンを含んで構成される層を用いることもでき、この場合、当該酸化物イオンの一部を部分的に欠損させてスペーサー層を構成することもできる。

30

【0021】

そして、本発明の実施の形態に係る超伝導体を調製するには、後述するように通常の鉄系超伝導体と同様にして調製することができるが、所望の超伝導体の組成と同じになるように各原料成分を秤量し、石英管に真空封入して焼成する工程に移行することが重要である。このように原料成分の配合を正確に調整することにより、 BiS_2 層とスペーサー層とが形成され、本発明の実施の形態に係る超伝導体を得ることができる。また、超伝導体の格子定数を低減させることを目的として、焼成工程後に得られる超伝導体に高温高圧アニール処理を施すこともできる。

40

【0022】

[第1の実施の形態]

第1の実施の形態に係る BiS_2 系超伝導体は、 BiS_2 層と BiS_2 層に隣接し、希土類元素の酸化物から主として構成されるスペーサー層とを備える。そして、スペーサー層である希土類元素の酸化物を構成する酸素原子の一部がフッ素原子(F)に置換されている。

【0023】

50

具体的に、第1の実施の形態に係る BiS_2 系超伝導体の組成は、一般式 $\text{ReO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ で表される。ここで、 Re は希土類元素であり、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y)、及びランタノイド元素 (すなわち、周期表において、原子番号57のランタン (La) から原子番号71のルテチウム (Lu) までの元素) からなる群から選択される。また、第1の実施の形態に係る BiS_2 系超伝導体は、一般式 $\text{ReO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ の x が、 $0 < x < 1$ の範囲内の所定の範囲を満たす。 x の範囲は Re の種類に応じて変化する。更に、第1の実施の形態に係る BiS_2 系超伝導体は、空間群が $\text{P}4/\text{nm}m$ である正方晶の層状構造を有して構成される。

【0024】

第1の実施の形態に係る BiS_2 系超伝導体は以下のように製造できる。まず、複数の出発原料の粉末それぞれを、製造する BiS_2 系超伝導体の組成に合わせて秤量する。そして、秤量した原料粉末を混合し、ペレット状に成形する。次に、成形して得られるペレットを石英ガラス管に真空封入する。そして、石英ガラス管を電気炉内で予め定められた温度で予め定められた時間焼成する。これにより、第1の実施の形態に係る BiS_2 系超伝導体を得られる。また、焼成により得られる BiS_2 系超伝導体に予め定められた温度、及び予め定められた圧力で予め定められた時間、高温高圧アニール処理を施すことで、格子定数を低減させた BiS_2 系超伝導体を得ることもできる。

【0025】

[第2の実施の形態]

第2の実施の形態に係る BiS_2 系超伝導体は、 BiS_2 層と BiS_2 層に隣接し、 Bi の酸化物と所定のイオンとを含んで構成されるスペーサー層とを備える。そして、スペーサー層は、当該スペーサー層を構成するイオンの一部が欠損した状態で構成される。

【0026】

具体的に、第2の実施の形態に係る BiS_2 系超伝導体の組成は、 $\text{Bi}_6\text{O}_4\text{S}_4(\text{SO}_4)_x$ で表される。すなわち、第2の実施の形態に係る BiS_2 系超伝導体は、 BiS_2 系層が、 Bi_2O_2 と SO_4 とを含んで形成されるスペーサー層に挟まれて構成される。ここで x は $0 < x < 1$ を満たす。更に、第2の実施の形態に係る BiS_2 系超伝導体は、空間群が $\text{I}4/\text{mmm}$ である正方晶の層状構造を有して構成される。なお、第2の実施の形態に係る BiS_2 系超伝導体は、第1の実施の形態に係る BiS_2 系超伝導体と同様の製法を用いて製造できる。

【0027】

(第1及び第2の実施の形態の効果)

第1及び第2の実施の形態に係る BiS_2 系超伝導体は、毒性が低く、地球上に比較的豊富に存在するビスマス (Bi) 及び硫黄 (S) を主成分として構成され、層状を呈する超伝導体である。したがって、第1及び第2の実施の形態に係る BiS_2 系超伝導体は、 As 等の毒性物質を用いることができない様々な用途に用いることができると共に、原料コストを低減できる。

【0028】

また、第1及び第2の実施の形態に係る BiS_2 系超伝導体は、 BiS_2 層に挟まれるスペーサー層の種類を変えることで種々多様な特性の超伝導体を構成することができ、 Cu 系超伝導体及び Fe 系超伝導体続く、第三の高温超伝導体として用いることが期待できる。

【0029】

以下、第1及び第2の実施の形態に係る BiS_2 系超伝導体について、実施例を用いて詳細に説明する。

【実施例1】

【0030】

実施例1に係る BiS_2 系超伝導体は、一般式 $\text{ReO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ で表される超伝導体において、希土類元素 Re がランタン (La) である超伝導体である。すなわち、実施例1に係る BiS_2 系超伝導体は、組成式が $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ で表される超

10

20

30

40

50

伝導体である。また、良好な超伝導特性を示す $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ における酸素原子の一部を置換するフッ素原子の比率 x は、後述する実施例 1 に係る超伝導体の機能測定（超伝導発現検証測定）の結果から、 $0.5 < x < 0.7$ であった。

【0031】

実施例 1 に係る $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 超伝導体は以下のようにして製造した。すなわち、出発原料に La_2O_3 （高純度化学社製、 La_2O_3 粉末、99.9%）、 LaF_3 （高純度化学社製、 LaF_3 粉末、99.9%）、 La_2S_3 （高純度化学社製、 La_2S_3 粉末、99.9%）、 Bi_2S_3 、 Bi （高純度化学社製、 Bi 粒状、99.99%）を用い、組成比が $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ （ただし、 $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ 、及び 0.7 ）になるように秤量した。ただし、 $x = 0 \sim 0.4$ の例は参考例である。なお、 Bi_2S_3 については、 Bi （高純度化学社製、 Bi 粒状、99.99%）と S （高純度化学社製、 S 粒状、99.9%）とを用いて合成した。

10

【0032】

次に、秤量して得られた各原料を混合した後にペレット状に成形することで原料ペレットを得た。続いて、得られた原料ペレットを石英ガラス管に真空封入し、電気炉にて 800°C で 10 時間焼成した。これにより、実施例 1 に係る BiS_2 系超伝導体としての $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 超伝導体を得られた。なお、実施例 1 に係る $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 超伝導体の合成方法を以下、「合成方法 1」という。

【実施例 2】

【0033】

実施例 2 に係る BiS_2 系超伝導体は、実施例 1 と同様に組成式が $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ で表される超伝導体である（参考例として $x = 0$ の例も合成した。）。ただし、実施例 1 とは製造方法の一部が異なる。すなわち、実施例 2 においては、原料ペレットの焼成中にフッ素が高温で抜けすぎてしまうことを抑制することを目的として、焼成温度を 700°C に設定した。なお、低融点の原料を用いることから、 Bi_2O_3 （高純度化学社製、 Bi_2O_3 粉末、99.9%）、 BiF_3 （高純度化学社製、 BiF_3 粉末、99.9%）、 Bi_2S_3 、 La_2S_3 、 Bi を用いて実施例 2 に係る BiS_2 系超伝導体を合成した。なお、実施例 2 に係る $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 超伝導体の合成方法を以下、「合成方法 2」という。

20

【実施例 3】

【0034】

実施例 3 に係る BiS_2 系超伝導体は、一般式 $\text{ReO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ で表される超伝導体において、希土類元素 Re がネオジム (Nd) である超伝導体である。すなわち、実施例 3 に係る BiS_2 系超伝導体は、組成式が $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ で表される超伝導体である。また、良好な超伝導特性を示す $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ における酸素原子の一部を置換するフッ素原子の比率 x は、後述する実施例 3 に係る超伝導体の機能測定（超伝導発現検証測定）の結果から、 $0.1 < x < 0.7$ であった。

30

【0035】

実施例 3 に係る $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 超伝導体は以下のようにして製造した。すなわち、出発原料に NdF_3 （高純度化学社製、 Nd_2O_3 粉末、99.9%）、 Nd_2S_3 （高純度化学社製、 Nd_2S_3 粉末、99.9%）、 Bi_2S_3 、 Bi （高純度化学社製、 Bi 粒状、99.99%）を用い、組成比が $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ （ただし、 $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$ 、及び 0.7 ）になるように秤量した。ただし、 $x = 0$ の例は参考例である。なお、 Bi_2S_3 については、 Bi （高純度化学社製、 Bi 粒状、99.99%）と S （高純度化学社製、 S 粒状、99.9%）とを用いて合成した。なお、製造方法は実施例 1 と同一である。

40

【0036】

（実施例 1 ~ 3 の評価結果）

実施例 1 ~ 3 に係る BiS_2 系超伝導体の製造に用いた出発原料の混合比と、得られた超伝導体の超伝導転移温度 (T_c)、及び規格化した磁化率である規格化磁化率 (-4

50

)の値を表1～表3のそれぞれに示す。

【0037】

【表1】

実験 No.	X (配合比から予想される組成)	出発原料混合比 (重量比)					Tc (磁化)	-4πχ
		La ₂ O ₃	LaF ₃	La ₂ S ₃	Bi ₂ S ₃	Bi		
1	0 (LaOBiS ₂)	217.21	0	124.67	514.155	0	非超伝導	0
2	0.1 (La _{0.9} F _{0.1} BiS ₂)	97.75	6.53	68.57	248.5	6.97	非超伝導	0
3	0.2 (La _{0.8} F _{0.2} BiS ₂)	86.9	13.1	74.8	239.9	13.93	非超伝導	0
4	0.3 (La _{0.7} F _{0.3} BiS ₂)	76.02	19.59	81.04	231.4	20.9	非超伝導	0
5	0.4 (La _{0.6} F _{0.4} BiS ₂)	65.16	26.12	87.3	222.8	27.9	非超伝導	0
6	0.5 (La _{0.5} F _{0.5} BiS ₂)	54.3	32.65	93.5	214.2	34.83	3K	0.11
7	0.7 (La _{0.3} F _{0.7} BiS ₂)	32.58	45.71	105.97	197.1	48.8	3K	0.09

【0038】

【表2】

実験 No.	X (配合比から予想される組成)	出発原料混合比 (重量比)					Tc (磁化)	-4πχ
		Nd ₂ O ₃	NdF ₃	Nd ₂ S ₃	Bi ₂ S ₃	Bi		
8	0 (NdOBiS ₂)	224.3	0	128.3	514.155	0	非超伝導	0
9	0.1 (Nd _{0.9} F _{0.1} BiS ₂)	100.96	6.71	70.57	248.5	6.97	4.6K	0.9
10	0.2 (Nd _{0.8} F _{0.2} BiS ₂)	89.75	13.46	76.98	239.9	13.93	5.45K	1.2
11	0.3 (Nd _{0.7} F _{0.3} BiS ₂)	78.52	20.12	83.4	231.4	20.9	5.55K	0.8
12	0.4 (Nd _{0.6} F _{0.4} BiS ₂)	67.3	26.83	89.85	222.8	27.9	5.4K	1.4
13	0.5 (Nd _{0.5} F _{0.5} BiS ₂)	56.1	33.54	96.23	214.2	34.83	5.2K	0.8
14	0.6 (Nd _{0.4} F _{0.6} BiS ₂)	44.87	40.25	102.61	205.66	41.8	4.8K	0.75
15	0.7 (Nd _{0.3} F _{0.7} BiS ₂)	33.65	46.96	109.06	197.1	48.8	4.8K	0.2

【0039】

【表3】

実験 No.	X (配合比から予想される組成)	出発原料混合比 (重量比)					Tc (磁化)	-4πχ
		Bi ₂ O ₃	BiF ₃	La ₂ S ₃	Bi ₂ S ₃	Bi		
16	0 (LaOBiS ₂)	155.3	0	187	85.69	0	非超伝導	0
17	0.5 (La _{0.5} F _{0.5} BiS ₂)	77.66	44.33	187	85.693	34.83	3 K	0.13

【0040】

表1乃至表3を参照すると分かるように、実施例1に係るLaO_{1-x}F_xBiS₂超伝導体はxの値が0.5以上0.7以下の範囲で超伝導特性を示した。実施例2に係るLaO_{1-x}F_xBiS₂超伝導体はxの値が0.5で超伝導特性を示した。また、実施例3に係るNdO_{1-x}F_xBiS₂超伝導体はxの値が0.1以上0.7以下で超伝導特性を示した。

【0041】

図1は、実施例2に係るLaO_{1-x}F_xBiS₂ (x=0.5)の磁化率の温度依存性を示し、図2は、実施例2に係るLaO_{1-x}F_xBiS₂ (x=0.5)の磁化率の温度依存性の拡大図を示す。また、図3は、実施例3に係るNdO_{1-x}F_xBiS₂ (x=0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7)の磁化率の温度依存性を示す。

【0042】

超伝導特性の評価として、SQUID磁束計(カンタムデザイン社MPMS)を用いて磁化率の温度依存性を評価した。試料の全体が超伝導体になっている場合、超伝導体積分率と比例関係にあると考えられる規格化磁化率(-4)は最低温度(実施例1～3においては、2Kまで測定)において1を超える。得られた結果は表1乃至表3、図1乃至図3に示した。

10

20

30

40

50

【0043】

表1を参照すると、実施例1に係る $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ は、2Kにおける規格化磁化率は1を超えてはいないものの0.5 \times 0.7において超伝導性を示した。また、表3、並びに図1及び図2を参照すると、実施例2に係る $x = 0.5$ の $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ の場合、2Kにおける規格化磁化率は1を超えてはいないものの超伝導性を示した。なお、超伝導転移温度は超伝導シグナルが出現する温度（すなわち、磁化測定や電気抵抗測定で超伝導転移が観測され始めた温度）であり、本測定では約5Kから超伝導シグナルが観測され始めた。例えば、図2を参照すると、3K以下で超伝導転移をしていることが分かる。

【0044】

一方、表2及び図3を参照すると、実施例3に係る $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ は、0.1 \times 0.7において超伝導性を示した。また、 $x = 0.2$ 及び $x = 0.4$ の $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ は、2Kにおける規格化磁化率が1を超えており、試料の全体が超伝導体になっていることが示された。

【0045】

図4は、実施例3に係る $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ （ただし、 $x = 0.3$ ）の電気抵抗率の温度依存性を示し、図5は、実施例3に係る $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ （ただし、 $x = 0.3$ ）の電気抵抗率の温度依存性の拡大図を示す。

【0046】

実施例3に係る $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ （ただし、 $x = 0.3$ ）について、電気抵抗率測定を実施した。電気抵抗率測定は、四端子法を採用し、カンタムデザイン社製PPMSを用いて測定した。その結果、実施例3に係る $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ （ただし、 $x = 0.3$ ）は、6K以下で超伝導転移が観測された。

【0047】

図6は、 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ （ $x = 0, 0.2, 0.5, 0.7$ ）のX線粉末回折パターンであり、図7は、 $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ （ $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$ ）のX線粉末回折パターンを示す。

【0048】

実施例1～3の各試料について、X線構造解析を実施した。その結果、全ての試料について正方晶の $P4/nmm$ 構造に特徴的なピークが観測された。したがって、実施例1～3の各試料が、空間群が $P4/nmm$ である正方晶の層状構造をしていることが示された。

【0049】

図8は、 $\text{ReO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ の結晶構造の模式図を示す。

【0050】

図8を参照すると分かるように実施例1乃至実施例3に係る BiS_2 系超伝導体は、 BiS_2 層を $\text{ReO}_{1-x}\text{F}_x$ の層で挟んだ構成をしている（ただし、図8では、一例として、 Re が La の例を示している）。

【0051】

なお、図8において、 BiS_2 の層では、直径の大きな球が Bi であり、小さな球が S である。また、 La_2O_2 の層では、直径の大きな球が La であり、直径の小さな球が O である。ただし、 La_2O_2 の層においては、 O の一部が F に置換されているものの、 F については図示していない。

【0052】

なお、上述の各実施例で得られた化合物において層構造が形成されていることを示すデータは、後述する実施例4で得られた化合物について実施したX線構造解析と同様にして測定した結果、図11に示す結果と同様に層構造を示すデータが得られ、確認することができた。また、空間群が $I4/mmm$ である正方晶の層状構造であることも確認された。

【実施例4】

【0053】

10

20

30

40

50

実施例 4 に係る Bi_2S_3 系超伝導体は、 $\text{Bi}_6\text{O}_4\text{S}_4(\text{SO}_4)_x$ で表される超伝導体である。 SO_4^{2-} イオンの存在比率 x は、後述する実施例 4 に係る超伝導体の機能測定（超伝導発現検証測定）の結果から、 $0.4 < x < 0.8$ 、好ましくは $0.5 < x < 0.8$ を満たすことが好ましい。

【0054】

実施例 4 に係る $\text{Bi}_6\text{O}_4\text{S}_4(\text{SO}_4)_x$ 超伝導体は以下のようにして製造した。すなわち、出発原料に Bi_2O_3 （高純度化学社製、 Bi_2O_3 粉末、99.9%）、 Bi_2S_3 、 S （高純度化学社製、 S 粒状、99.9%）を用い、組成比が $\text{Bi}_6\text{O}_4\text{S}_4(\text{SO}_4)_x$ （ただし、 $x = 0.4, 0.5, 0.6, 0.75, 0.8$ 、及び 1.0 ）になるように秤量した。ただし、 $x = 1.0$ の例は参考例である。なお、 Bi_2S_3 については、 Bi （高純度化学社製、 Bi 粒状、99.99%）と S （高純度化学社製、 S 粒状、99.9%）とを用いて合成した。

10

【0055】

次に、秤量して得られた各原料を混合した後にペレット状に成形することで原料ペレットを得た。続いて、得られた原料ペレットを石英ガラス管に真空封入し、電気炉にて 450 以上 550 以下で $1/2$ 日焼成した。これにより、実施例 4 に係る Bi_2S_3 系超伝導体としての $\text{Bi}_6\text{O}_4\text{S}_4(\text{SO}_4)_x$ 超伝導体を得られた。

【0056】

（実施例 4 の評価結果）

実施例 4 に係る Bi_2S_3 系超伝導体の製造に用いた出発原料の混合比と、得られた超伝導体の超伝導転移温度（ T_c ）、及び規格化した磁化率である規格化磁化率（ $-4\pi\chi$ ）の値を表 4 に示す。

20

【0057】

【表 4】

実験 No.	X (配合比から予想される組成)	出発原料混合比（重量比）			転移温度 T_c (磁化)	$-4\pi\chi$
		Bi_2O_3	Bi_2S_3	S		
18	0.4 ($\text{Bi}_6\text{O}_4\text{S}_4(\text{SO}_4)_{0.4}$)	2174.48	1456.77	80.1625	5 K	0.83
19	0.5 ($\text{Bi}_6\text{O}_4\text{S}_4(\text{SO}_4)_{0.5}$)	621.28	342.77	32.065	5 K	1.2
20	0.6 ($\text{Bi}_6\text{O}_4\text{S}_4(\text{SO}_4)_{0.6}$)	4970.24	2228.005	320.65	5 K	0.8
21	0.75 ($\text{Bi}_6\text{O}_4\text{S}_4(\text{SO}_4)_{0.75}$)	2174.48	685.54	176.36	5 K	0.71
22	0.8 ($\text{Bi}_6\text{O}_4\text{S}_4(\text{SO}_4)_{0.8}$)	931.92	257.078	80.163	5 K	0.48
23	1 ($\text{Bi}_6\text{O}_4\text{S}_4(\text{SO}_4)$)	1242.56	171.385	128.26	非超伝導	0

30

【0058】

表 4 を参照すると分かるように、実施例 4 に係る $\text{Bi}_6\text{O}_4\text{S}_4(\text{SO}_4)_x$ 超伝導体は x の値が 0.4 以上 0.8 以下の範囲で超伝導特性を示した。

40

【0059】

図 9 は、実施例 4 に係る $\text{Bi}_6\text{O}_4\text{S}_4(\text{SO}_4)_x$ 超伝導体（ $x = 0.5$ ）の磁化率の温度依存性を示す。

【0060】

超伝導特性の評価として、SQUID 磁束計（カンタムデザイン社 MPMS）を用いて磁化率の温度依存性を評価した。試料の全体が超伝導体になっている場合、超伝導体積分率と比例関係にあると考えられる規格化磁化率（ $-4\pi\chi$ ）は最低温度（実施例 4 においては、 2K まで測定）において 1 を超える。得られた結果は表 4 及び図 9 に示した。図 9 を参照すると、実施例 4 に係る $\text{Bi}_6\text{O}_4\text{S}_4(\text{SO}_4)_x$ 超伝導体（ $x = 0.5$ ）においては 2K で規格化磁化率が 1 を超えているので、当該超伝導体の全体が超伝導状態にな

50

っていることが示された。なお、他の x 値についても同様の測定を実施したが、 $x = 0.5$ の場合に最も良好な超伝導特性を示すことを確認した。

【0061】

なお、超伝導転移温度は超伝導シグナルが出現する温度であり、本測定では約 5 K から超伝導シグナルが観測され始めた。例えば、図 9 を参照すると、超伝導転移に伴い、5 K 以下で大きな反磁性シグナルが観測された。

【0062】

図 10 は、実施例 4 に係る $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3 = \text{Bi}_6\text{O}_4\text{S}_4(\text{SO}_4)_x$ 超伝導体 ($x = 0.5$) の電気抵抗率の温度依存性を示す。

【0063】

実施例 4 に係る $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3 = \text{Bi}_6\text{O}_4\text{S}_4(\text{SO}_4)_x$ 超伝導体について、電気抵抗率測定を実施した。電気抵抗率測定は、四端子法を採用し、カンタムデザイン社製 PPM5 を用いて測定した。その結果、実施例 4 に係る $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3 = \text{Bi}_6\text{O}_4\text{S}_4(\text{SO}_4)_x$ 超伝導体は、冷却と共に金属的な伝導を示し、8.6 K 以下で超伝導転移が観測された。また、完全なゼロ抵抗状態は 4.5 K で観測された。

【0064】

図 11 は、 $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3 = \text{Bi}_6\text{O}_4\text{S}_4(\text{SO}_4)_x$ 超伝導体 ($x = 0.5$) の X 線構造解析の結果 (リートベルト解析) を示す。

【0065】

実施例 4 の各試料について X 線構造解析を実施した。その結果、全ての試料について正方晶の $I4/mmm$ 構造に特徴的なピークが観測された。したがって、実施例 4 の各試料が、空間群が $I4/mmm$ である正方晶の層状構造をしていることが示された。

【0066】

また、図 11 に示すデータから BiS_2 層とスペーサー層との積層構造が形成されていることが確認された。まず、 BiS_2 層とスペーサー層との交互の周期的積層構造が形成されている場合、XRD パターンで測定される 1 つ 1 つのピークはスペーサー層及び BiS_2 層双方の寄与により出現する。すなわち、 BiS_2 層とスペーサー層との交互の周期的積層構造から 1 つの XRD パターンが観測される。そこで、観測された XRD パターンについてリートベルト解析を実行した。リートベルト解析は、仮定した結晶構造に対する構造精密化を実行する解析である。上記実施例 4 においては、結晶構造解析の信頼性を示すファクター (Rwp) が 14.41% まで下がっており、実施例 4 に係る超伝導体について仮定した結晶構造と XRD パターンとの整合性が取れていることが示された。したがって、実施例 4 の各試料が、空間群が $I4/mmm$ である正方晶の層状構造をしていることが確認された。

【0067】

続いて、実施例 4 に係る $\text{Bi}_6\text{O}_4\text{S}_4(\text{SO}_4)_x$ 超伝導体を合成する際における焼成温度を最適化するため、表 4 で最も超伝導特性が良好であった $x = 0.5$ の例について、超伝導特性の焼成温度依存性を検証した。その結果を表 5 に示す。

【0068】

【表 5】

実験 No.	仕込み組成 x	焼成温度	転移温度 T_c (磁化)	$-4\pi\chi$
24	0.5	450°C	5 K	0.28
25	0.5	500°C	5 K	1.0
26	0.5	510°C	5 K	1.2
27	0.5	520°C	5 K	1.1
28	0.5	550°C	5 K	0.73

【0069】

表 5 を参照すると、510 で焼成した場合が最も特性が良く、XRD パターンにおけ

10

20

30

40

50

る不純物相も最も少ないことが示された。

【0070】

図12は、 $\text{Bi}_6\text{O}_4\text{S}_4(\text{SO}_4)_x$ の結晶構造の模式図を示す。

【0071】

図12を参照すると分かるように実施例4に係る BiS_2 系超伝導体は、 BiS_2 層を Bi_2O_2 と SO_4 イオンとからなる層で挟んだ構成をしている。なお、図12において、 BiS_2 の層では、直径の大きな球が Bi であり、小さな球が S である。また、 Bi_2O_2 の層では、直径の大きな球が Bi であり、直径の小さな球が O である。更に、 SO_4 イオンの層では、直系の大きな球が S であり、小さな球が O である。ただし、 SO_4 イオンの層においては、 SO_4 イオンの一部が欠損しているものの、欠損状態については図示していない。

10

【実施例5】

【0072】

実施例5に係る BiS_2 系超伝導体は、実施例2と同様の固相反応合成による製法で得られた組成式が $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ （ただし、 $x = 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$ ）で表される超伝導体に対し、高温高圧アニール処理を施して製造した。具体的に、キュービクアンビル型高圧合成装置（アールデーサポート社製）を用い、実施例2において説明した製造方法を用いて得られた BiS_2 系超伝導体のそれぞれに、高温高圧アニール処理を施した。高温高圧アニール処理は、圧力を2 GPaに設定し、アニール温度を600 に設定して1時間、実施した。

20

【0073】

実施例5に係る BiS_2 系超伝導体の電気抵抗測定の温度依存性を示す結果を図13に示す（ただし、 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ （ただし、 $x = 0.5$ ）の結果を示す。）。実施例5に係る BiS_2 系超伝導体それぞれの電気抵抗率は、四端子法を採用し、カンタムデザイン社製PPMSを用いて測定した。その結果、実施例5に係る $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ （ただし、 $x = 0.5$ ）は、超電導遷移温度 T_c (T_{c_onset})が10.6 Kであり、ゼロ抵抗温度が7.8 K (T_{c_zero})であった。

【0074】

そして、超伝導特性の評価としてSQUID磁束計（カンタムデザイン社MPMS）を用いて実施例5に係る BiS_2 系超伝導体の磁化率の温度依存性を評価した。SQUID磁束計での T_c は約7.5 Kであった。また、試料の全体が超伝導体になっている場合、超伝導体積分率と比例関係にあると考えられる規格化磁化率（-4）は最低温度（実施例5においては、2 Kまで測定）において-1を超える。

30

【0075】

また、 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ （ただし、 $x = 0.2$ ）は、超電導遷移温度 T_c (T_{c_onset})が6.6 Kであり、ゼロ抵抗温度が3.8 K (T_{c_zero})であり、 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ （ただし、 $x = 0.4$ ）は、超電導遷移温度 T_c (T_{c_onset})が8.8 Kであり、ゼロ抵抗温度が4.8 K (T_{c_zero})であった。更に、 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ （ただし、 $x = 0.6$ ）は、超電導遷移温度 T_c (T_{c_onset})が8.8 Kであり、ゼロ抵抗温度が6.4 K (T_{c_zero})であり、 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ （ただし、 $x = 0.7$ ）は、超電導遷移温度 T_c (T_{c_onset})が7.7 Kであり、ゼロ抵抗温度が4.6 K (T_{c_zero})であった。

40

【実施例6】

【0076】

実施例6に係る BiS_2 系超伝導体は、一般式 $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ で表される超伝導体である。実施例6に係る $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 超伝導体は以下のようにして製造した。すなわち、まず、出発原料に Bi_2O_3 （高純度化学社製、 Bi_2O_3 粉末、99.9%）、 BiF_3 （高純度化学社製、 BiF_3 粉末、99.9%）、 Bi_2S_3 、 Ce_2S_3 （高純度化学社製、 Ce_2S_3 粉末、99.9%）、 Bi （高純度化学社製、 Bi 粒状、99.99%）を用い、組成比が $\text{CeO}_{0.3}\text{F}_{0.7}\text{BiS}_2$ になるように秤

50

量した。具体的に、出発原料の混合比（重量比）は、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{BiF}_3 : \text{Bi}_2\text{S}_3 : \text{Ce}_2\text{S}_3 : \text{Bi} = 46.59 : 62.06 : 85.69 : 188.2 : 48.76$ である。

【0077】

次に、秤量して得られた各原料を混合した後にペレット状に成形することで原料ペレットを得た。続いて、得られた原料ペレットを石英ガラス管に真空封入し、電気炉にて800で10時間焼成することで固相反応を進行させた。この焼成により、多結晶試料が得られた。次に、この多結晶試料に、高温高圧アニール処理を施した。高温高圧アニール処理は、キュービックアンビル型高圧合成装置（アールデーサポート社製）を用い、圧力を3 GPaに設定し、アニール温度を600に設定して1時間、実施した。これにより、実施例6に係る $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 超伝導体（ただし、 $x = 0.3$ ）が得られた。

10

【0078】

実施例6に係る BiS_2 系超伝導体の電気抵抗測定の温度依存性を示す結果を図14に示す。実施例6に係る BiS_2 系超伝導体の電気抵抗率は、四端子法を採用し、カンタムデザイン社製PPMSを用いて測定した。その結果、実施例6に係る $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 超伝導体（ただし、 $x = 0.3$ ）は、超電導遷移温度 T_c （ T_{c_onset} ）が9 Kであり、ゼロ抵抗温度が6.2 K（ T_{c_zero} ）であった。

【0079】

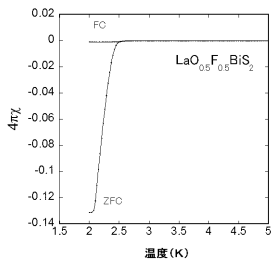
そして、超伝導特性の評価としてSQUID磁束計（カンタムデザイン社MPMS）を用いて実施例6に係る BiS_2 系超伝導体の磁化率の温度依存性を評価した。SQUID磁束計での T_c は約6 Kであった。また、試料の全体が超伝導体になっている場合、超伝導体積分率と比例関係にあると考えられる規格化磁化率（-4）は最低温度（実施例5においては、2 Kまで測定）において-1を超える。

20

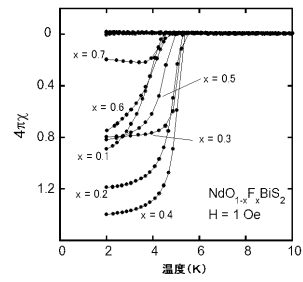
【0080】

以上、本発明の実施の形態及び実施例を説明したが、上記に記載した実施の形態及び実施例は特許請求の範囲に係る発明を限定するものではない。また、実施の形態及び実施例の中で説明した特徴の組合せのすべてが発明の課題を解決するための手段に必須であるとは限らない。

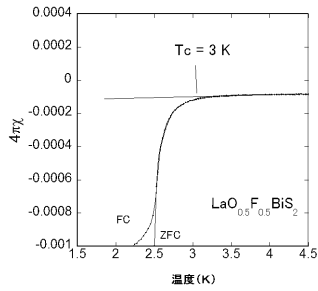
【 図 1 】



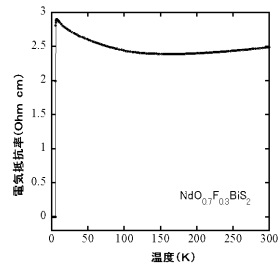
【 図 3 】



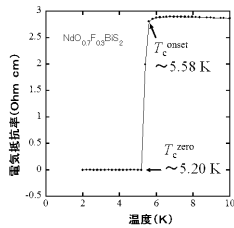
【 図 2 】



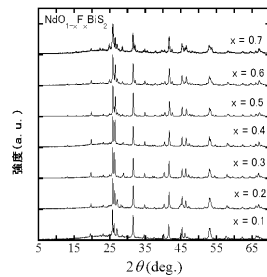
【 図 4 】



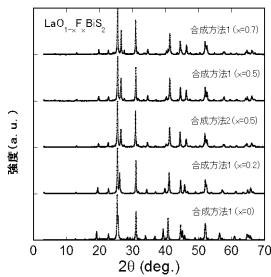
【 図 5 】



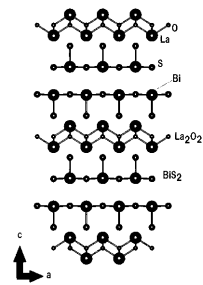
【 図 7 】



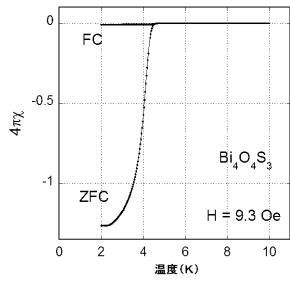
【 図 6 】



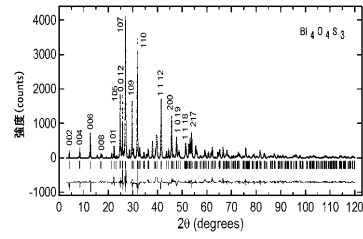
【 図 8 】



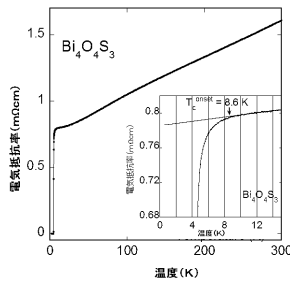
【 図 9 】



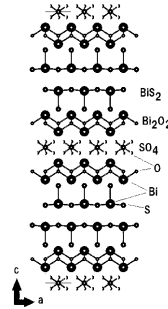
【 図 1 1 】



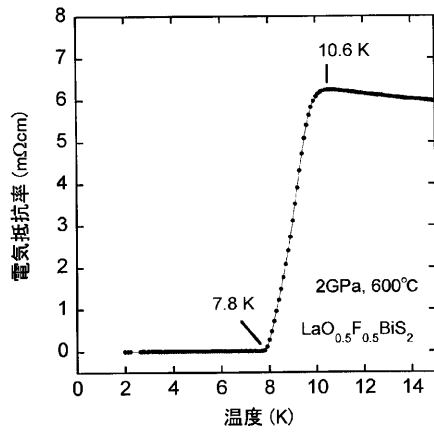
【 図 1 0 】



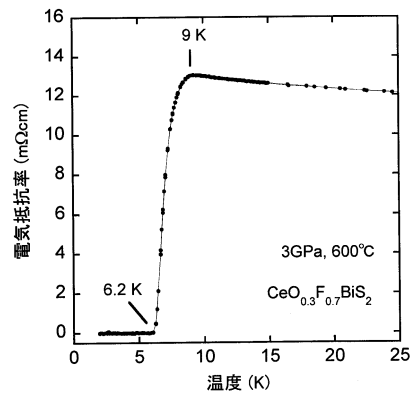
【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



【 図 1 4 】



フロントページの続き

- (72)発明者 三浦 大介
東京都八王子市南大沢1 - 1 公立大学法人首都大学東京南大沢キャンパス内
- (72)発明者 藤久 裕司
茨城県つくば市東1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
- (72)発明者 後藤 義人
茨城県つくば市東1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
- (72)発明者 高野 義彦
茨城県つくば市千現1 - 2 - 1 独立行政法人物質・材料研究機構内
- (72)発明者 出村 郷志
茨城県つくば市千現1 - 2 - 1 独立行政法人物質・材料研究機構内

審査官 壺内 信吾

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2011/0002832 (US, A1)
特開2010-111517 (JP, A)
特開2012-066960 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G1/00 - 23/08
C01G25/00 - 47/00, 49/10 - 99/00
CAplus/REGISTRY (STN)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)