

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月21日現在

機関番号：10101  
 研究種目：基盤研究（A）  
 研究期間：2009～2011  
 課題番号：21245047  
 研究課題名（和文） ゲル化窒化法による複金属酸窒化物系高温超伝導体の創出  
 研究課題名（英文） Preparation of New High-Tc Superconducting Multinary Oxynitrides by Ammonolysis through Citrate Route  
 研究代表者  
 吉川 信一（KIKKAWA SHINICHI）  
 北海道大学・大学院工学研究院・教授  
 研究者番号：10127219

研究成果の概要（和文）：岩塩型の窒化ニオブが、超伝導体（ $T_c=17\text{K}$ ）であることに着目した。ニオブと異種金属陽イオンが均一に混合したアモルファス酸化物の混合物および複金属酸化物をアンモニア雰囲気中で焼成し、以下の新しい酸窒化物および窒化物超伝導体を発見した。①岩塩型  $(\text{Nb}_{0.95}\text{Mg}_{0.05})(\text{N}_{0.92}\text{O}_{0.08})$ 、 $(\text{Nb}_{0.89}\text{Al}_{0.11})(\text{N}_{0.84}\text{O}_{0.16})$ 、 $(\text{Nb}_{0.87}\text{Si}_{0.09}\square_{0.04})(\text{N}_{0.87}\text{O}_{0.13})$ 、② $\text{LiTa}_3\text{N}_4$  型  $(\text{Li}_{0.88}\square_{0.12})\text{Nb}_3(\text{N}_{0.87}\text{O}_{0.13})_4$ 、③岩塩型  $(\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{N}$  板状晶

研究成果の概要（英文）：Niobium nitride in rock salt type structure had been known as a superconductor with  $T_c=17\text{K}$ . New superconductors were obtained in niobium oxynitrides or nitride in ammonolyses either of homogeneously mixed amorphous oxides or ternary oxide as follows; ①rock salt type  $(\text{Nb}_{0.95}\text{Mg}_{0.05})(\text{N}_{0.92}\text{O}_{0.08})$ 、 $(\text{Nb}_{0.89}\text{Al}_{0.11})(\text{N}_{0.84}\text{O}_{0.16})$ 、 $(\text{Nb}_{0.87}\text{Si}_{0.09}\square_{0.04})(\text{N}_{0.87}\text{O}_{0.13})$ 、② $\text{LiTa}_3\text{N}_4$  type  $(\text{Li}_{0.88}\square_{0.12})\text{Nb}_3(\text{N}_{0.87}\text{O}_{0.13})_4$ 、③platy crystals of rock salt type  $(\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{N}$

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	25,500,000	7,650,000	33,150,000
2010年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2011年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
年度			
年度			
総計	34,900,000	10,470,000	45,370,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：金属酸窒化物、超伝導体、欠陥構造、層状構造、ゲル化窒化、インタカレーション、中性子回折

1. 研究開始当初の背景

(1) 高温構造用セラミックスとして開発されてきた窒化珪素やサイアロンを母体とし、それらの耐熱性を生かした白色LED用蛍光体が注目され、酸窒化物を舞台として新たな蛍光体の探索が盛んで

あった。また酸窒化物では酸化物と窒化物イオンが共存しバンドギャップを調整できるところから、可視光応答性の光触媒や鉛などを含まない無害顔料としても注目されていた。

(2)  $\text{LaFeAsO}$  などのヒ素系化合物が新たな高

温超伝導体として注目されていた。窒素はヒ素と同族のプニクタイド元素であり等電子なところから、酸窒化物においても新たな高温超伝導体が見出されることが期待された。

## 2. 研究の目的

高温超伝導体が電気エネルギーを有効に利用するうえできわめて重要であることは明白である。しかし未だに具体的な化合物が見いだせず、比較的臨界温度が高い銅酸化物系超伝導体でも、臨界温度はもとより臨界電流値などの超伝導パラメータを制御するすべは見出されていない。またこれらの化合物を実際に利用するうえで、その形態を制御して線材や薄膜とするプロセスにつながる物質化が重要である。本研究では

- (1) 複金属酸窒化物において超伝導性を示す化合物を探索するとともに、得られる新規化合物の結晶構造と物性の関係を明らかにする。
- (2) 窒化物系超伝導体をバルク、薄膜、ワイヤなどに形態制御する手法を開発する。

## 3. 研究の方法

- (1) 岩塩型の窒化ニオブが超伝導体 ( $T_c = 17\text{K}$ ) であるところから、異種金属イオンとしてLi、Mg、AlまたはSiを含む新しい酸窒化ニオブをゲル化窒化法によって創製し、その結晶構造と超伝導性を調べる。
- (2) ペロブスカイト型  $(\text{Sr, La})\text{Nb}(\text{O, N})_3$  をゲル化窒化法によって合成し、その結晶構造中における酸化物および窒化物イオンの配置を明らかにするとともに、超伝導体となる可能性を調べる。
- (3) 層状構造をもつ複金属酸化物の板状結晶の形態を生かしたままアンモニア窒化して、板状の酸窒化物超伝導体を生じ

る可能性を調べる。

## 4. 研究成果

- (1)  $\text{NbCl}_5$  と  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  または  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  を原料とし、エタノール中でクエン酸を添加しながらゲル化したのち仮焼したアモルファス酸化物前駆体をアンモニア窒化したのち、0.5MPaの窒素雰囲気中1,200°C以上でアニールした。岩塩型構造を持つ  $(\text{Nb}_{0.95}\text{Mg}_{0.05})(\text{N}_{0.92}\text{O}_{0.08})$ ,  $(\text{Nb}_{0.89}\text{Al}_{0.11})(\text{N}_{0.84}\text{O}_{0.16})$ ,  $(\text{Nb}_{0.87}\text{Si}_{0.09}\square_{0.04})(\text{N}_{0.87}\text{O}_{0.13})$  が生成し、それぞれ  $T_c = 17.6\text{K}$ ,  $17.3\text{K}$ ,  $16.2\text{K}$  のバルク超伝導体であった。これらのうちSi系の酸窒化物では、陽イオン欠損が関係すると思われる図1のような大きな磁気ヒステリシスが見られ、5Kで約  $2.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$  の臨界電流値が見積もられた。さらに熱容量の測定では臨界温度以下の温度域にも小さなギャップが観測され、新たなマルチギャップ超伝導体の可能性があった。

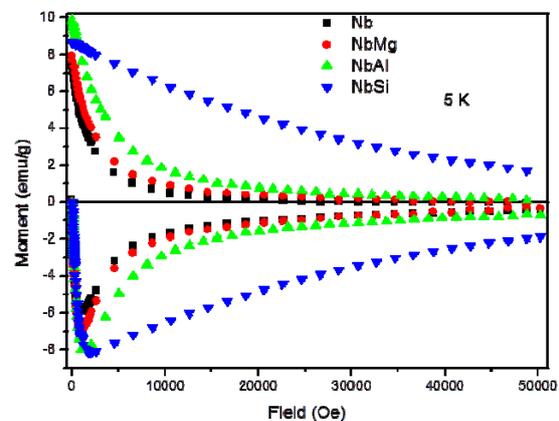


図 1. 新超伝導体  $(\text{Nb}_{0.95}\text{Mg}_{0.05})(\text{N}_{0.92}\text{O}_{0.08})$ ,  $(\text{Nb}_{0.89}\text{Al}_{0.11})(\text{N}_{0.84}\text{O}_{0.16})$ ,  $(\text{Nb}_{0.87}\text{Si}_{0.09}\square_{0.04})(\text{N}_{0.87}\text{O}_{0.13})$  の 5 K における磁気ヒステリシス曲線

- (2)  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  を 800°C でアンモニア窒化して岩塩型  $(\text{Li}_{0.20}\text{Nb}_{0.71}\square_{0.09})(\text{N}_{0.78}\text{O}_{0.22})$ 、1000°C では窒化および陽イオンの秩序化が進行して層状構造を持つ六方晶  $(\text{Li}_{0.88}\square$

$_{0.12}\text{Nb}_3(\text{N}_{0.87}\text{O}_{0.13})_4$ を得た。後者は 2.7K 以下で超伝導性を示す可能性が明らかになった。

- (3) 金属硝酸塩を原料とした 1000°C で 20 時間のゲル化窒化合成法により、 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Nb}(\text{O},\text{N})_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.19$ ) の酸窒化物ペロブスカイトを得た。中性子回折によるリートベルト解析から、La 置換によらずアニオン欠損は存在せず、Nb の形式価数は常に一定の 4.9 程度であった。また La 置換すると、窒化物イオンは優先的に 8h サイトの酸化物イオンを置換し、4a サイトと 8h サイトはともに  $\text{O}/\text{N}=2/1$  となった。生成物はいずれも導電性の高い半導体であり、金属化しなかった。
- (4) 層状  $\text{KTiNbO}_5$  を出発原料とすると  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  混合粉から出発した窒化物に比べて低温で ( $\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}$ ) 窒化物の単一相を得ることができ、超伝導性を示した。 $\text{HTiNbO}_5$ (n-プロピルアミン) 層間化合物を出発原料とすると、元の層状酸化物の板状形態と層状結晶構造を残した岩塩型の窒化物超伝導体 ( $T_c = 15 \text{ K}$ ) となった。積層欠陥のためか  $\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{N}$  ( $T_c = 17\text{K}$ ) より  $T_c$  がやや低かった。
- (5) FeAs 系酸化物において超伝導が現れるところから、As と同族の N に着目してペロブスカイト型  $\text{LaFeO}_3$  および  $\text{CaFeO}_{2.5}$  をアンモニア窒化した。前者は 600°C、後者は 455°C 付近から  $\text{La}_2\text{O}_3$  および  $\text{CaO}$  と窒化鉄の混合物にそれぞれ変化した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- (1) Y. Ohashi, S. Kikkawa, I. Felner, M. I. Tsindlekht, D. Venkateshwarlu, V. Ganesan, J. V. Yakhmi,

Superconductivity in quaternary niobium oxynitrides containing main group elements (M=Mg, Al, Si), Journal of Solid State Chemistry, 188, 66-71 (2012). 査読有

- (2) Y. Masubuchi, C. Yamakami, T. Motohashi and S. Kikkawa, Ammonolysis of  $\text{HTiNbO}_5$  (n-propyl amine) intercalation compound, Chem. Lett., 40, 1238-1239 (2011). 査読有
- (3) Y. Ohashi, T. Motohashi, Y. Masubuchi, T. Moriga, K. Murai and S. Kikkawa, Preparation, crystal structure, and superconductive characteristics of new oxynitrides ( $\text{Nb}_{1-x}\text{M}_x$ ) ( $\text{N}_{1-y}\text{O}_y$ ) where M=Mg, Si, and  $x=y$ , J. Solid State Chem., 184, 2061-2065 (2011). 査読有
- (4) T. Komiyama, Y. Masubuchi, T. Motohashi and S. Kikkawa, Site Occupancies of Nitride and Oxide Ions in Strontium Niobium Oxynitride Perovskites, International Journal of Modern Physics: B, 25(31), 4167-4170 (2011). 査読有
- (5) 吉川信一、機能的酸窒化物における構造形成、マテリアルインテグレーション、24(10), 37-41 (2011). 査読有
- (6) Y. Ohashi, T. Motohashi, Y. Masubuchi and S. Kikkawa, Crystal structure and superconductive characteristics of  $\text{Nb}_{0.89}\text{Al}_{0.11}$  oxynitrides, J. Solid State Chem., 183, 1710-1714 (2010). 査読有
- (7) Y. Masubuchi, S. Yamamoto, T. Takeda, S. Kikkawa, Synthesis, Structure and Properties of Niobium Aluminum Oxynitride and Tantalum Based Compound Prepared through Citrate Route, Mater. Sci. Forum., 631-632, 167-172 (2010). 査読有
- (8) S. Kikkawa, T. Motohashi and Y. Masubuchi, Oxynitrides as new functional ceramic materials, Ceramic Transactions, 216, 105-111 (2010). 査読有
- (9) S. Yamamoto, Y. Ohashi, Y. Masubuchi, T. Takeda, T. Motohashi and S. Kikkawa, Niobium-aluminum oxynitride prepared by ammonolysis of oxide precursor obtained through the citrate route, J. Alloys and Compd., 482, 160-163 (2009). 査読有

[学会発表] (計 14 件)

- (1) 鱒淵友治、機能的酸窒化物の創製と機能発現機構の解明、日本セラミックス協会 2012 年年会、2012 年 3 月 21 日、京都大学

- 田キャンパス (京都市)
- (2) 吉川信一、機能性酸窒化物の創製と構造、第59回固体イオニクス研究会 (招待講演)、平成24年1月20日、北海道大学 (札幌市)
- (3) 伊藤正彦、本橋輝樹、鱒渕友治、吉川信二、 $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ をアンモニア窒化した酸窒化物の合成、結晶構造と電磁氣的性質、セラミックス基礎科学討論会第50回記念大会、2012年1月12日、国際ファッションセンター (東京都)
- (4) 伊藤正彦、本橋輝樹、鱒渕友治、吉川信二、 $\text{LI-Nb}$ 系酸窒化物の化学組成、結晶構造および電磁気特性、平成23年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、2011年10月27日、日本大学工学部 (福島県郡山市)
- (5) 吉川信一、機能性酸窒化物における構造形成、日本セラミックス協会第24回秋季シンポジウム (招待講演)、2011年9月8日、北海道大学 (札幌市)
- (6) T. Komiyama, Y. Masubuchi, T. Motohashi and S. Kikkawa, Site Occupancies of Nitride and Oxide Ions in Strontium Niobium Oxynitride Perovskites, 6<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials Development and Performance (AMDP 2011) (招待講演), 2011年7月16日, 徳島大学 (徳島市)
- (7) S. Kikkawa, Superconductivity of New Niobium Nitrides Doped with Metal Oxide Cluster Ions, The 9<sup>th</sup> International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (PacRim 9), 2011年7月11日, Cairns Convention Centre, Cairns, Australia.
- (8) Y. Ohashi, T. Motohashi, Y. Masubuchi, T. Moriga, K. Murai and S. Kikkawa, Superconductivity of New Niobium Nitrides Doped with Metal Oxide Cluster Ions, Joint Conference of The 5<sup>th</sup> International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC5), 2011年6月24日, メルパルク横浜 (横浜市)
- (9) 大橋良央、鱒渕友治、本橋輝樹、吉川信二、窒化ニオブの結晶構造および超伝導性に及ぼす典型元素M (M=Mg, Al, Si)ー酸素共ドーブ効果、第49回セラミックス基礎科学討論会、2011年1月11日、岡山コンベンションセンター (岡山市)
- (10) S. Kikkawa, Y. Masubuchi, T. Motohashi and T. Takeda, Oxynitrides as Emerging Functional Materials”, 3<sup>rd</sup> International Congress on Ceramics (ICC3) (招待講演)、平成22年11月17日、グランキューブ大阪 (大阪市)
- (11) 大橋良央、鱒渕友治、本橋輝樹、吉川信二、 $\text{Nb-Si}$ 酸窒化物アモルファスをアンモニア窒化した生成物の構造と物性、平成22年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、2010年10月29日、東北大学片平さくらホール (仙台市)
- (12) S. Kikkawa,  $(\text{Nb}_{0.89}\text{Al}_{0.11})(\text{O}_{0.16}\text{N}_{0.84})$  oxynitride superconductor, 日本ーEU公開ワークショップ「超伝導」(招待講演), 2010年8月1日, Omni Shoreham Hotel, Washington D. C., U.S.A.
- (13) 大橋良央、鱒渕友治、本橋輝樹、吉川信二、ニオブ系酸窒化物超伝導体のゲル化窒化合成日本セラミックス協会第22回秋季シンポジウム、2009年9月17日、愛媛大学城北キャンパス (松山市)
- (14) S. Kikkawa, Oxynitrides-New functional ceramic materials, The Sixth China International Conference on High-Performance Ceramics

(CICC-6), 2009年8月17日, Harbin  
International Conference & Culture  
Center, Harbin, China.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉川 信一 (KIKKAWA SHINICHI)  
北海道大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号: 10127219

(2) 研究分担者

本橋 輝樹 (MOTOHASHI TERKUKI)  
北海道大学・大学院工学研究院・准教授  
研究者番号: 00323840

鱒渕 友治 (MASUBUCHI YUJI)  
北海道大学・大学院工学研究院・助教  
研究者番号: 80466440