(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)公開番号
特開2022-73173
(P2022-73173A)
(43)公開日　令和4年5月17日(2022.5.17)

(51)国際特許分類			FI			テーマコード（参考）
C30B	*29/22*	*(2006.01)*	C30B	29/22	501B	4G048
C30B	*13/16*	*(2006.01)*	C30B	13/16		4G077
C01G	*55/00*	*(2006.01)*	C01G	55/00		

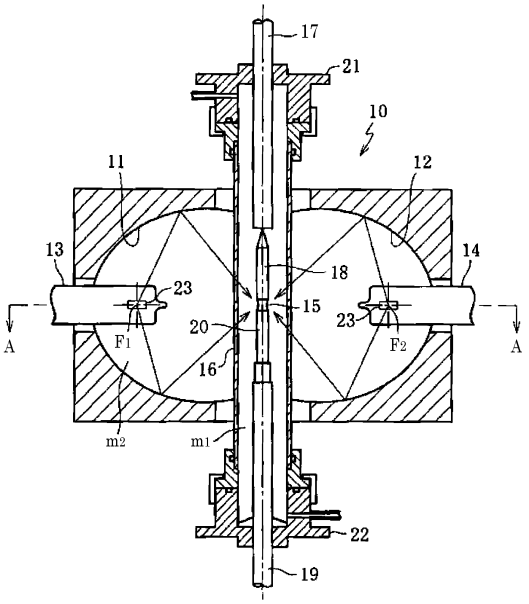
審査請求　未請求　請求項の数　5　OL　（全12頁）

(21)出願番号　特願2020-182989(P2020-182989)
(22)出願日　令和2年10月30日(2020.10.30)

(71)出願人　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
(71)出願人　000110859
キヤノンマシナリー株式会社
滋賀県草津市南山田町字縄手崎８５番地
(74)代理人　100149548
弁理士　松沼 泰史
(74)代理人　100163496
弁理士　荒 則彦
(74)代理人　100161207
弁理士　西澤 和純
(72)発明者　菊川 直樹
茨城県つくば市千現一丁目２番地１ 国立研究開発法人物質・材料研究機構内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ルテニウム酸化物単結晶の製造方法及び製造装置

(57)【要約】　（修正有）
【課題】高品質でかつ従来よりも大型のルテニウム酸化物単結晶が得られるルテニウム酸化物単結晶の製造方法の提供。
【解決手段】溶融帯域法によってルテニウム酸化物単結晶を製造する方法であって、溶融帯を２０００℃以上の温度にまで加熱できるランプ１３、１４を用い、単結晶育成工程中の溶融帯の長さを５mm以下としてルテニウム酸化物単結晶の育成を行う、ルテニウム酸化物単結晶の製造方法。好ましくは、ランプが複数のフィラメント２３を備える場合において、複数のフィラメント２３が水平方向に並置された単層型構成のものであり、さらに好ましくは、単層型構成の単層の厚みは１～３mmである。ルテニウム酸化物がSr_2RuO_4、$Ca_3Ru_2O_7$、$CaRuO_3$、$SrRuO_3$、または、$Sr_3Ru_2O_7$である。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
溶融帯域法によってルテニウム酸化物単結晶を製造する方法であって、
溶融帯を２０００℃以上の温度にまで加熱できるランプを用い、
単結晶育成工程中の溶融帯の長さを５ｍｍ以下として前記ルテニウム酸化物単結晶の育成を行う、ルテニウム酸化物単結晶の製造方法。
【請求項２】
前記ランプが複数のフィラメントを備える場合において、前記複数のフィラメントが水平方向に並置された単層型構成のもの、請求項１に記載のルテニウム酸化物単結晶の製造方法。
【請求項３】
前記単層型構成の単層の厚みは１ｍｍ以上、３ｍｍ以下である、請求項２に記載のルテニウム酸化物単結晶の製造方法。
【請求項４】
前記ルテニウム酸化物がSr_2RuO_4、$Ca_3Ru_2O_7$、$CaRuO_3$、$SrRuO_3$、または、$Sr_3Ru_2O_7$である、請求項１～３のいずれか一項に記載のルテニウム酸化物単結晶の製造方法。
【請求項５】
回転楕円面鏡と、
前記回転楕円面鏡の一方の焦点に配置されたランプと、
原料棒を支持して駆動する原料棒支持駆動軸と、
種結晶棒を支持して駆動する種結晶棒支持駆動軸と、を備え、
前記ランプは、溶融帯を２０００℃以上の温度にまで加熱可能である、ルテニウム酸化物単結晶製造装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ルテニウム酸化物単結晶の製造方法及び製造装置に関する。
【背景技術】
【０００２】
ルテニウム酸化物Sr_2RuO_4は１９９４年に超伝導を示すことが発見されて以来、多くの研究が行われてきた。しかし、未だその超伝導状態の解明解決には至っておらず、超伝導分野での重要課題として現在も精力的に研究が進められている。
【０００３】
酸化物や合金の単結晶の育成方法として、溶融帯域法（フローティングゾーン（ＦＺ）法）が知られている。溶融帯域法では、多結晶原料棒の一部を加熱し、種結晶となる単結晶棒と多結晶原料棒との間に溶融帯を作り、その溶融帯を表面張力によって保持しながら、溶融帯を冷却して単結晶を得る。この方法では、坩堝を用いないことから、坩堝からの不純物混入が避けられ、純度の高い結晶が得られるという利点がある。酸化チタン(密度：４．２５ｇ／ｃｍ^3)やシリコン(密度：２．３３ｇ／ｃｍ^3)は溶融帯域法を用いた単結晶の育成の代表例であり、浮遊帯域単結晶育成装置導入の際の試験溶融としても用いられている。
【０００４】
溶融帯域法で用いる単結晶製造（育成）装置として、集中加熱方式のものが知られている（例えば、特許文献１参照）。この単結晶製造装置は、楕円面鏡を有する加熱炉を備え、楕円面鏡の片方の焦点にフィラメントを備えた赤外線ランプが設置されており、材料の溶融は赤外線ランプから放射された赤外線ランプの光が楕円鏡の内面で反射し、もう片方の焦点へ集光させることで行われる。
【先行技術文献】
【特許文献】

【０００５】
【特許文献１】特開２００５－８９２６３号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
Sr_2RuO_4は銅酸化物超伝導体と同じ層状ペロブスカイト構造を持つ超伝導体であるが、その超伝導性は銅酸化物超伝導体よりも強く不純物により抑制される。そのため、Sr_2RuO_4の研究には高品質の単結晶を用いることが必要であるが、従来、高品質の単結晶が保証されているのは小さな試料のみであり、包括的な研究を行うのは困難な状況であった。
【０００７】
本発明者は、鋭意研究の結果、集中加熱方式の溶融帯域法において、高品質でかつ従来よりも大型のSr_2RuO_4単結晶を得られる方法を見い出し、本発明に想到した。
なお、特許文献１には、融点が１４００℃程度の超伝導材料$Bi_2Sr_2Ca_2CuO_{8+\delta}$の良質な単結晶が得られることが記載されている（段落００１３参照）。
【０００８】
本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、高品質でかつ従来よりも大型のルテニウム酸化物単結晶が得られるルテニウム酸化物単結晶の製造方法および製造装置を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
本発明は、上記課題を解決するために、以下の手段を提供する。
【００１０】
（１）本発明の第１態様に係るルテニウム酸化物単結晶の製造方法は、溶融帯域法によってルテニウム酸化物単結晶を製造する方法であって、溶融帯を２０００℃以上の温度にまで加熱できるランプを用い、単結晶育成工程中の溶融帯の長さを５ｍｍ以下として前記ルテニウム酸化物単結晶の育成を行う。
【００１１】
（２）上記態様に係るルテニウム酸化物単結晶の製造方法は、前記ランプが複数のフィラメントを備える場合において、前記複数のフィラメントが水平方向に並置された単層型構成のものであってもよい。
【００１２】
（３）上記態様に係るルテニウム酸化物単結晶の製造方法は、前記単層型構成の単層の厚みは１ｍｍ以上、３ｍｍ以下であってもよい。
【００１３】
（４）上記態様に係るルテニウム酸化物単結晶の製造方法は前記ルテニウム酸化物がSr_2RuO_4、$Ca_3Ru_2O_7$、$CaRuO_3$、$SrRuO_3$、または、$Sr_3Ru_2O_7$であってもよい。
【００１４】
（５）本発明の第２態様に係るルテニウム酸化物単結晶製造装置は、回転楕円面鏡と、前記回転楕円面鏡の一方の焦点に配置されたランプと、原料棒を支持して駆動する原料棒支持駆動軸と、種結晶棒を支持して駆動する種結晶棒支持駆動軸と、を備え、前記ランプは、溶融帯を２０００℃以上の温度にまで加熱可能である。
【発明の効果】
【００１５】
本発明のルテニウム酸化物単結晶の製造方法によれば、高品質でかつ従来よりも大型のルテニウム酸化物単結晶が得られるルテニウム酸化物単結晶の製造方法を提供できる。
【図面の簡単な説明】
【００１６】
【図１】本発明の実施形態に係るルテニウム酸化物単結晶製造装置の一例の縦断面図であ

る。
【図２】図１のルテニウム酸化物単結晶製造装置１０におけるＡ－Ａ線に沿う水平断面図である。
【図３】図１のルテニウム酸化物単結晶製造装置におけるランプの拡大平面図である。
【図４】図１のルテニウム酸化物単結晶製造装置における中央部のコイル状フィラメントの平面模式図と被加熱部の拡大正面図である。
【図５】結晶育成中の溶融帯（ＦＬ）の近傍の写真である。
【図６】（ａ）は実施例１の単結晶サンプルの製造に用いたハロゲンランプの写真であり、（ｂ）は比較例の単結晶サンプルの製造に用いたハロゲンランプの写真である。
【図７】（ａ）は実施例１の単結晶サンプルの育成中の溶融帯近傍の写真であり、（ｂ）は比較例の単結晶サンプルの育成中の溶融帯近傍の写真である。
【図８】（ａ）は実施例１で得られた単結晶サンプルの写真であり、（ｂ）は比較例で得られた単結晶サンプルの写真である。
【図９】実施例１で得られた単結晶サンプルのＸ線ラウエ写真である。
【図１０】実施例１で得られた単結晶サンプルの比熱測定の結果を示すグラフである。
【発明を実施するための形態】
【００１７】
以下、本発明の実施形態について図を用いて説明する。なお、以下の各実施形態相互において、互いに同一もしくは均等である部分には図中、同一符号を付してある場合がある。また、以下の説明で用いる図面は、特徴を分かりやすくするため便宜上特徴となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率などは実際と同じであるとは限らない。また、以下の説明において例示される材料、寸法等は一例であって、本発明はそれらに限定されるものではなく、本発明の効果を奏する範囲で適宜変更して実施することが可能である。一つの実施形態で示した構成を他の実施形態に適用することもできる。
【００１８】
〔ルテニウム酸化物単結晶製造装置〕
図１は、本発明の実施形態に係るルテニウム酸化物単結晶製造装置の一例の縦断面図である。また、図２は、図１のルテニウム酸化物単結晶製造装置１０におけるＡ－Ａ線に沿う水平断面図を示す。
【００１９】
ルテニウム酸化物単結晶製造装置１０は、対称形の２つの回転楕円面鏡１１，１２を有する。各回転楕円面鏡１１，１２は一方の焦点F_1，F_2と他方の焦点F_0とを有し、各々の他方の焦点F_0（図２参照）が一致するように対向して連結し加熱炉が構成されている。この回転楕円面鏡１１，１２の内面，すなわち反射面は、赤外線を高反射率で反射させるために金めっき処理が施されている。
【００２０】
各回転楕円面鏡１１，１２の一方の焦点F_1，F_2付近には、例えば、後述するコイル状フィラメント２３を有するハロゲンランプ等の赤外線ランプ（ランプ）１３，１４が固定配置されている。各回転楕円面鏡１１，１２の一致した他方の焦点F_0には、被加熱部１５が位置し、この被加熱部１５を含むように石英管１６が鉛直方向に設置されている。
【００２１】
この石英管１６は、石英管１６の内部空間ｍ１をそれ以外の回転楕円面鏡１１，１２の内部空間ｍ２と区分することによって、石英管１６の内部空間ｍ１を単結晶育成に適する雰囲気に置換し、かつ、その雰囲気状態を維持し易くするものである。一方で、各回転楕円面鏡１１，１２内の内部空間ｍ２の赤外線ランプ１３，１４を、石英管１６の内部空間ｍ１内の被加熱部１５に影響を与えることなく冷却するのに役立つ。
【００２２】
各回転楕円面鏡１１，１２の一致した焦点F_0に位置する被加熱部１５では、上方から鉛直方向に延びる原料棒支持駆動軸１７の下端に固定した原料棒１８と、下方から鉛直方向に延びる種結晶棒駆動軸１９の上端に固定された種結晶棒２０とを突き合わせている。原

料棒支持駆動軸１７および種結晶棒駆動軸１９は、図示するように、保持部材２１，２２によって気密に保持され、図示しないサーボモータ等の駆動モータで回転自在、かつ、同期して、または相対速度を有して昇降自在に保持されている。
原料棒１８としては例えば、その直径Ｄ２（図４参照）が４～８ｍｍ程度のものを用いることができる。
また、種結晶棒２０としては例えば、その直径Ｄ１（図４参照）が３～８ｍｍ程度のものを用いることができる。
【００２３】
ルテニウム酸化物単結晶製造装置１０において、赤外線ランプ１３，１４は、溶融帯を２０００℃以上の温度にまで加熱できるものであり、ルテニウム酸化物単結晶の育成工程中の溶融帯の長さを５ｍｍ以下とすることができる。
【００２４】
赤外線ランプ１３，１４は例えば、それぞれ図３に示すように、複数（図示例では４個）のコイル状フィラメント２３ａ，２３ｂ，２３ｃ，２３ｄを平面状に並置し、かつ、ルテニウム酸化物単結晶製造装置１０の一方の焦点F_1，F_2付近に水平方向（左右方向）に配置している。複数のコイル状フィラメント２３ａ～２３ｄは、例えば、中央部のコイル状フィラメント２３ａおよび２３ｂが直列接続され、また、両側（左右）のコイル状フィラメント２３ｃおよび２３ｄが直列接続されて、石英２４により封入されており、中央部のコイル状フィラメント２３ａおよび２３ｂの直列接続の両端には端子部２５，２６を、また、両側（左右）のコイル状フィラメント２３ｃおよび２３ｄの直列接続の両端には端子部２７，２８を有する。
【００２５】
図３に示す赤外線ランプ１３，１４はそれぞれ、４個のコイル状フィラメントを備えるものであるが、コイル状フィラメントの個数は１個でも４個以外の複数個でもよい。
また、赤外線ランプ１３，１４が複数個のコイル状フィラメントを備える場合、図３には平面状に並置する単層型（１段型）構成のものを例示したが、２段に並置する二層型（２段型）構成のものでもよいし、３段以上に並置する複数層型（複数段型）構成のものでもよい。
２段に並置する二層型構成の場合、隣り合うコイル状フィラメントを互いに千鳥形に上下に配置した構成としてもよい。
３段以上に並置する複数層型の場合も、隣り合うコイル状フィラメントを互いに千鳥形に上下に配置した構成としてもよい。
【００２６】
赤外線ランプ１３，１４が単層型構成、二層型構成及び複数層型構成のいずれの場合も、その構成の厚みは１ｍｍ以上、３ｍｍ以下であることが好ましい。この構成は単層型構成の場合、各コイル状フィラメントの直径が１ｍｍ以上、３ｍｍ以下のものであることを意味する。
この厚み範囲にすることよって、集光点での温度分布の拡がりを抑制して、単結晶育成中の溶融帯の長さを５ｍｍ以下にしやすくなる。
【００２７】
コイル状フィラメントの材料は例えば、タングステン又はタングステンを主成分とするタングステン合金とすることができる。
【００２８】
赤外線ランプとしては、ハロゲンランプ、キセノンランプなど公知の赤外線ランプを用いることができる。
【００２９】
そして、中央部のコイル状フィラメント２３ａおよび２３ｂの直列接続の端子部２５，２６は電源（Ｖ１）２９に接続され、両側（左右）のコイル状フィラメント２３ｃおよび２３ｄの直列接続の端子部２７，２８は、電源（Ｖ２）３０に選択的に接続される。
【００３０】

したがって、電源（Ｖ１）２９により、中央部のコイル状フィラメント２３ａ，２３ｂのみの通電により、被加熱部１５に断面積が小さい加熱域が形成される。
一方、直列接続された中央部のコイル状フィラメント２３ａ，２３ｂを通電状態にしたまま、両側（左右）のコイル状フィラメント２３ｃ，２３ｄに、電源（Ｖ２）３０により通電すると、中央部のコイル状フィラメント２３ａ，２３ｂの通電による輻射エネルギに、両側（左右）のコイル状フィラメント２３ｃ，２３ｄの通電による輻射エネルギが加算されて、被加熱部１５における加熱域の断面積を大きくすることができる。

【００３１】

図１に示したルテニウム酸化物単結晶製造装置は、２つの回転楕円面鏡を有する双楕円型のものであるが、１つの回転楕円面鏡を有する単楕円型のものとすることもできる。

【００３２】

〔ルテニウム酸化物単結晶の製造方法〕
本発明のルテニウム酸化物単結晶の製造方法は、溶融帯域法によってルテニウム酸化物単結晶を製造する方法であって、溶融帯を２０００℃以上の温度にまで加熱できるランプを用い、単結晶育成工程中の溶融帯の長さを５ｍｍ以下としてルテニウム酸化物単結晶の育成を行う。

【００３３】

ルテニウム酸化物単結晶製造装置１０を用いて、本発明のルテニウム酸化物単結晶の製造方法について説明する。
まず、石英管１６内を不活性ガス（例えば、アルゴン）等適切な雰囲気で置換した後、回転楕円面鏡１１，１２の一方の焦点F_1，F_2近傍に配置された赤外線ランプ１３，１４の中央部のコイル状フィラメント２３ａ，２３ｂのみに電源（Ｖ１）２９により通電して、赤外線ランプ１３，１４から照射される赤外線を、回転楕円面鏡１１，１２で反射させ、共通の他方の焦点F_0に位置する被加熱部１５に集光させて赤外線加熱する。この赤外線加熱による輻射エネルギにより、被加熱部１５の原料棒１８の下端および種結晶棒２０の上端を加熱溶融させながら、円滑に接触させることにより、図４に示すように、原料棒１８と種結晶棒２０間の被加熱部１５に、溶融帯（以下、ＦＺということがある）３１を形成させる。溶融帯を２０００℃以上の温度にまで加熱することができる。

【００３４】

ＦＺ３１の長さをＬとすると、本発明のルテニウム酸化物単結晶の製造方法では、ＦＺ３１の長さＬを５ｍｍ以下になるように加熱して、ルテニウム酸化物単結晶の育成を行う。溶融帯は原料棒と種結晶棒との表面張力によって保持されているため、通常、安定な状態で保持することは難しいが、ＦＺ３１の長さＬを５ｍｍ以下とすることによって、溶融帯をより安定な状態で保持できる。その結果、従来よりも長いルテニウム酸化物単結晶を製造できるようになった。

【００３５】

ＦＺ３１の長さＬを５ｍｍ以下に調整するためには、フィラメント構成が単層型構成、二層型構成及び複数層型構成のいずれの場合において、その構成の厚みを３ｍｍ以下にすることが好ましく、２ｍｍ以下にすることがより好ましい。ＦＺ３１の長さＬとしては原理的に、フィラメント構成の厚み程度にすることができる。
なお、フィラメント構成の厚みが３ｍｍを超えた構成であっても、ＦＺ３１の長さＬを５ｍｍ以下に調整することは可能であるが、３ｍｍ以下にした方がＦＺ３１の長さＬを５ｍｍ以下に調整することができる。

【００３６】

なお、図４において、コイル状フィラメント２３ａ～２３ｄは、実際には原料棒１８および種結晶棒２０の軸線方向（紙面）に対して直交する方向に配置されているが、説明の都合上、紙面に平行に描いている。

【００３７】

そして、下端に原料棒１８を固定した原料棒支持駆動軸１７と、上端に種結晶棒２０を固定した種結晶棒駆動軸１９とを共に回転させ（例えば、２０～３０ｒｐｍ）、かつ、同期

してゆっくり下方に向かって移動させることによって、原料棒１８と種結晶棒２０間の被加熱部１５に形成されたＦＺ３１が次第に原料棒１８側に移動していって、単結晶が育成される。なお、図４における１８ａは原料棒１８側の固液界面を示し、２０ａは種結晶棒２０側の固液界面を示している。
ＦＺ３１の長さＬは、原料棒１８側の固液界面１８ａから種結晶棒２０側の固液界面２０ａまでの長さである。固液界面１８ａ及び固液界面２０ａは、溶融液が目視で確認できる箇所として特定できる。図５に、単結晶育成中の溶融帯（ＦＬ）３１の近傍の写真を示す。

【００３８】

本発明のルテニウム酸化物単結晶の製造方法は、Sr_2RuO_4、$Ca_3Ru_2O_7$、$CaRuO_3$、$SrRuO_3$、$Sr_3Ru_2O_7$以外のルテニウム酸化物単結晶にも適用可能である。例えば、それらを除く、一般的な化学式Ｓｒ（ｎ＋１）Ｒｕ（ｎ）Ｏ（３ｎ＋１）（ｎは１以上の整数）、Ｃａ（ｎ＋１）Ｒｕ（ｎ）Ｏ（３ｎ＋１）（ｎは１以上の整数）で示されるルテニウム酸化物単結晶に適用可能である。また、溶融帯域法を用いて単結晶が製造された報告がある公知のルテニウム酸化物単結晶に適用可能である。
ここで、Sr_2RuO_4、$Ca_3Ru_2O_7$、$CaRuO_3$、$SrRuO_3$、$Sr_3Ru_2O_7$の融点は２１００℃程度である。

【００３９】

低粘性や高密度の材料では溶融帯を安定に保持することが困難な傾向がある。特に、ルテニウム酸化物はその溶融物が低粘性であるため、育成中に溶融帯が落ちてしまい育成が困難になることも多かった。本発明のルテニウム酸化物単結晶の製造方法によって、溶融帯を安定に保持すうことが可能になり、大型のルテニウム酸化物単結晶の育成が可能になった。
なお、Sr_2RuO_4の密度は５．９２ｇ／ｃｍ^{3}であり、$Ca_3Ru_2O_7$の密度は４．９７ｇ／ｃｍ^{3}である。

【実施例】

【００４０】

〔実施例１〕

（Sr_2RuO_4単結晶の育成）

図１に示した双楕円型のルテニウム酸化物単結晶製造装置において、赤外線ランプとしては図６（ａ）に示す４つのコイル状フィラメント（各フィラメントの直径：２ｍｍ、長さ：２５ｍｍ）が横につながって単層型構成（厚み：２ｍｍ、平面視での幅：２０ｍｍ：２０ｍｍ）に配置されたハロゲンランプを用い、２Ｗの電力にて、図７（ａ）に示すようにルテニウム酸化物単結晶の育成工程中の溶融帯の長さを５ｍｍ以下として、Sr_2RuO_4単結晶を育成した。
種結晶棒の直径は６ｍｍであり、原料棒の直径は６ｍｍであった。得られるSr_2RuO_4単結晶の断面はおおよそ楕円状又は円状であることが多い。楕円状である場合、長軸は５ｍｍ以下であり、平均すると４ｍｍ程度であり、短軸は４ｍｍ以下であり、平均すると３ｍｍ程度であることが多い。

【００４１】

図８（ａ）に得られたSr_2RuO_4単結晶を示す。単結晶の長さは１３０ｍｍであった。後述するように、ルテニウム酸化物単結晶の育成工程中の溶融帯の長さを８ｍｍ程度として（図７（ｂ）参照）、Sr_2RuO_4単結晶を育成したときには、単結晶の長さは７０ｍｍであったので（図８（ｂ）参照）、１．８倍以上大型化することができた。なお、図８（ａ）の写真において単結晶の右側にあるのが種結晶棒である。

【００４２】

（Sr_2RuO_4単結晶の評価）

（１）Ｘ線ラウエ回折法による解析

図９に、育成した結晶について得られたＸ線ラウエ写真を示す。Ｘ線ラウエ写真から、高品質のSr_2RuO_4単結晶が育成できたことが確認できた。

このラウエ写真は、結晶の育成方法に対し、垂直方向に対しＸ線を照射して得られたものである。この写真から、照射方向が結晶の（００１）面であること、さらに、結晶の育成方向の情報が得られる。それぞれの育成で得られた結晶のラウエ写真から、結晶は、（１００）方向よりも１５度程度ずれた方向に育成していることが多い。

【００４３】

（２）比熱測定

図１０に、育成した結晶について得られた比熱測定を行った結果を示す。グラフから、１．５Ｋで明確な超伝導転移が確認できる。Sr_2RuO_4は不純物依存性が高く、不純物濃度が高い場合に超伝導転移を確認できない。この結果は、不純物濃度が０．１５％以下であることを示すものである。

【００４４】

〔比較例〕

図１に示した双楕円型のルテニウム酸化物単結晶製造装置において、赤外線ランプとしては図６（ｂ）に示す８つのコイル状フィラメントを隣り合うコイル状フィラメントを互いに千鳥形に上下に配置した二層型構成（各フィラメントの直径：２ｍｍ、長さ：２０ｍｍ、平面視での幅：２０ｍｍ）に配置された従来のハロゲンランプを用い、実施例と同じ２Ｗの電力にて、図７（ｂ）に示すようにルテニウム酸化物単結晶の育成工程中の溶融帯の長さを８ｍｍ程度として、Sr_2RuO_4単結晶を育成した。

【００４５】

図８（ｂ）に従来ランプで得られたSr_2RuO_4単結晶を示す。Sr_2RuO_4単結晶の長さは７０ｍｍであった。

【００４６】

比較例の結晶についても、実施例１と同様に、Ｘ線ラウエ回折法による解析、及び、比熱測定を行った。実施例１と同様に高品質な単結晶を示すＸ線ラウエ写真が得られ、また、１．５Ｋで明確な超伝導転移が確認できる比熱測定結果が得られた。

この結果を踏まえると、実施例１では、比較例と比べて大型のSr_2RuO_4単結晶が得られ、その品質は結晶構造及び不純物濃度の両面において比較例と同程度に高品質なSr_2RuO_4単結晶が得られたと言える。

【００４７】

〔実施例２〕

$Ca_3Ru_2O_7$についても実施例１と同様にして、単結晶の育成を行ったところ、実施例１と同様に、高品質でかつ大型化された$Ca_3Ru_2O_7$単結晶で得られた。

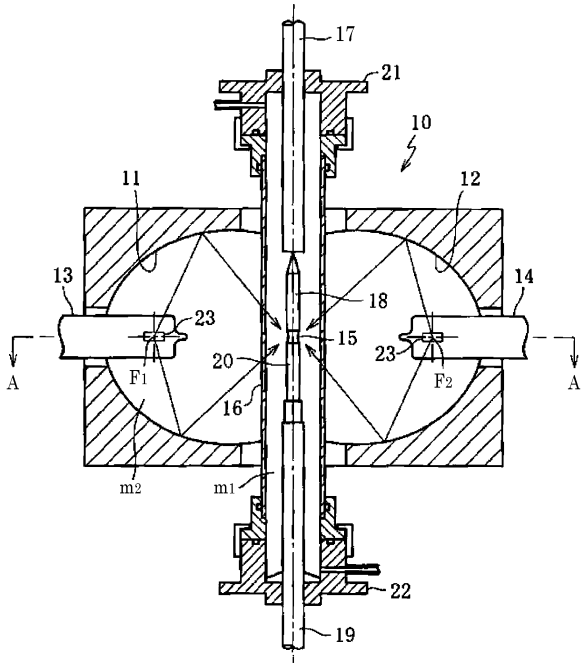
【符号の説明】

【００４８】

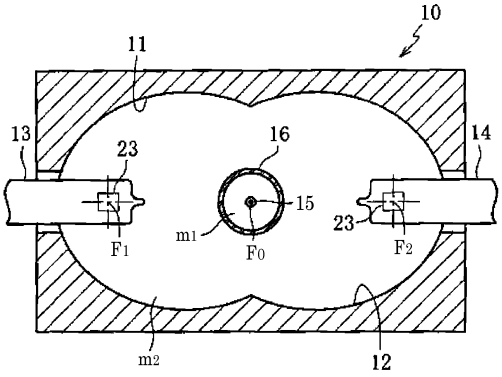
１０ ルテニウム酸化物単結晶製造装置
１１，１２ 回転楕円面鏡
１３，１４ 赤外線ランプ
１５ 被加熱部
１６ 石英管
１７ 原料棒支持駆動軸
１８ 原料棒
１８ａ 原料棒側の固液界面
１９ 種結晶棒支持駆動軸
２０ 種結晶棒
２０ａ 種結晶棒側の固液界面
２３ａ～２３ｄ コイル状フィラメント
２４ 石英
２５～２８ 端子部
２９，３０ 電源
３１ 溶融帯（ＦＺ）

【図面】

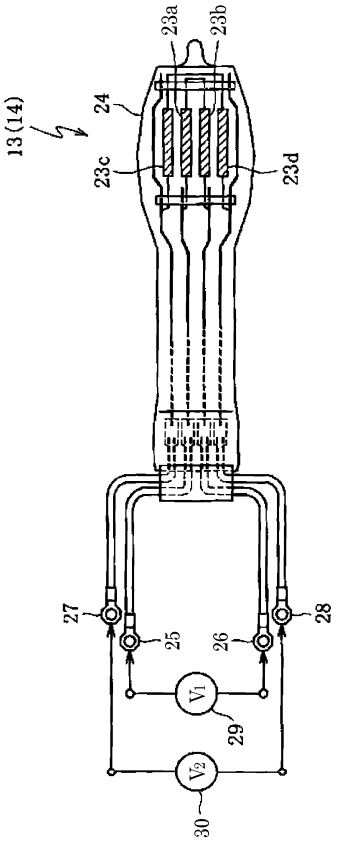
【図１】


17
21
10
11
12
13
14
18
23
15
23
20
16
A
A
F1
F2
m2
m1
22
19

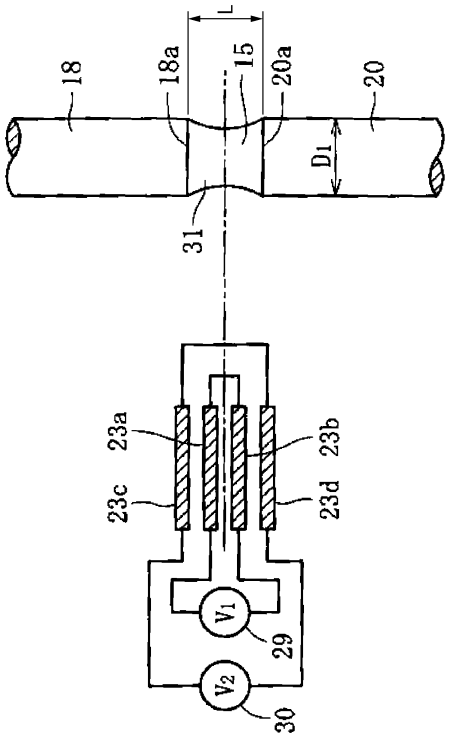
【図２】


10
11
13
14
23
16
15
23
m1
F1
F0
F2
m2
12

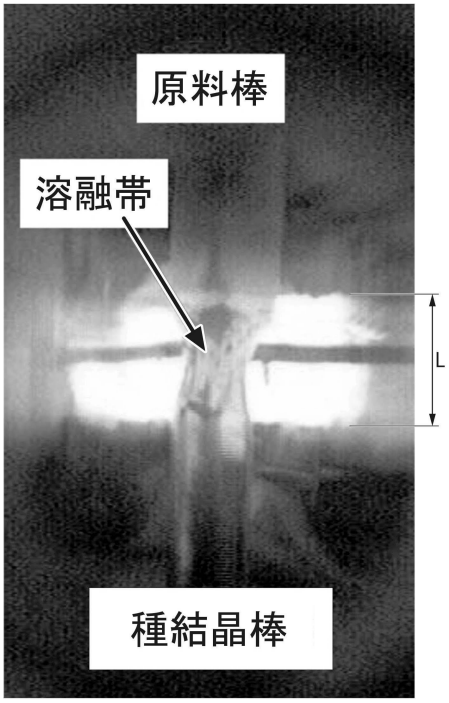
【図３】


23a
23b
13(14)
24
23c
23d
27
28
25
26
V1
29
V2
30

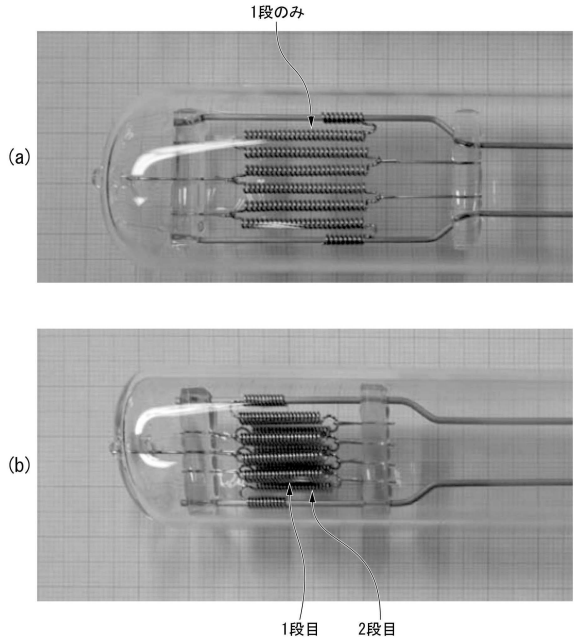
【図４】


L
18
18a
15
20a
20
D1
31
23a
23b
23c
23d
V1
29
V2
30

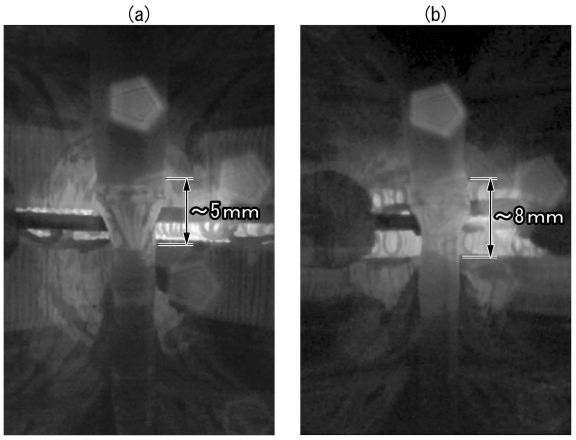
【図５】



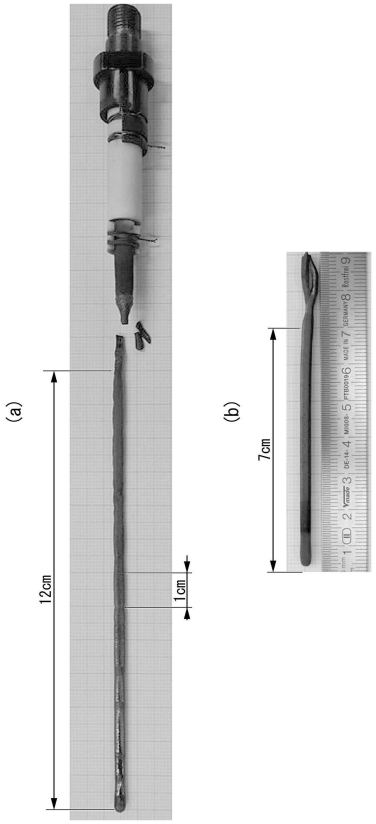
【図６】



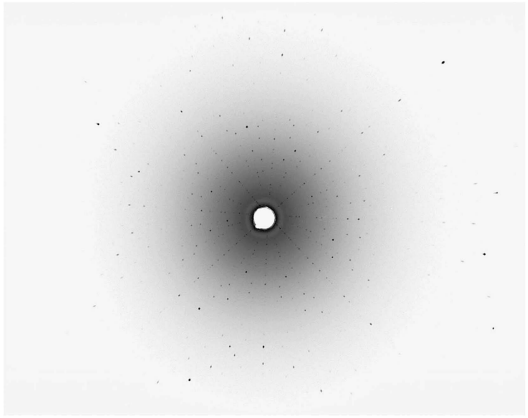
【図７】



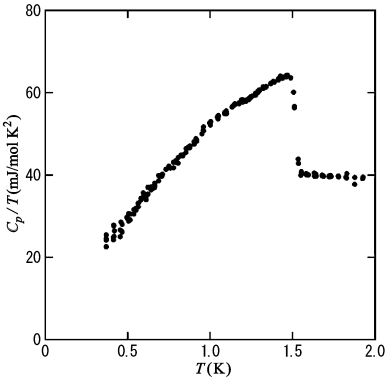
【図８】



【図９】



【図１０】



フロントページの続き

(72)発明者　長澤 亨
滋賀県草津市南山田町字縄手崎８５番地 キヤノンマシナリー株式会社内

Ｆターム（参考）　4G048　AA05 AB02 AC04 AD07 AE05
4G077　AA02 BB10 BC15 BC51 BC60 CE03 CE05 EG11 EG15 EG30
HA08 NE04