

# Ba, Sr, Ca, Zr をドーブした硫化物超伝導体 $\text{La}_3\text{S}_4$ の超伝導転移点, $T_c$ , の変化

Tc Changes of Ba,Sr,Ca and Zr doped Lanthanum  
Sulfides,  $\text{La}_3\text{S}_4$ , superconductors.

中丸 久一

桐蔭学園横浜大学工学部 物理学研究室

(1996 年, 3 月 13 日 受理)

## Abstract

Compounds of the type  $\text{La}_{3-x}\text{M}_x\text{S}_4$ , where M is Ba, Sr, Ca or Zr and x ranges from 0 to 0.6, have been prepared by the method of reducing by Al. Superconducting transition temperature,  $T_c$ , has been obtained from the results of measurement of the AC magnetic susceptibility. By substituting a divalent ion (Ba, Ca) for trivalent La,  $T_c$  have shown to vanish. And substituting a divalent ion (Sr) for trivalent La,  $T_c$  have shown to drop. By substituting a tetrad ion Zr,  $T_c$  has shown to fall. Good crystal form of  $\text{La}_3\text{S}_{4+d}$  samples have been obtained by quenching from  $1700^\circ\text{C}$ .

## 1. 序論

希土類元素の中でも ランタン (La) (以下 La と表す) は 4f 軌道に電子をもたない金属元素であり、そのため自ら磁性を持たず、単体金属で超伝導を示す。その超伝導転移点,  $T_c$ , (超伝導現象が起きる温度) は面心立方体構造  $\text{fcc}(\beta)$  のとき 6.00K、六方晶構造  $\text{hex}(\alpha)$  のとき 4.88K となることが確認されている<sup>1)</sup>。また、La と硫黄 (S) (以下 S

と表す) の化合物のうちで、 $\text{Th}_3\text{S}_4$  型結晶構造をもつ  $\text{La}_3\text{S}_4$ <sup>2)</sup> が、超伝導転移点  $T_c = 8.25\text{K}$  で超伝導を示すことが報告されている<sup>3)</sup><sup>4)</sup>。La は単体金属で超伝導になり、また硫化物で超伝導になる元素であり、希土類元素のなかでも興味ある特徴を示している。

本研究は、この超伝導を示す  $\text{La}_3\text{S}_4$  の La の一部を バリウム (Ba), ストロニウム (Sr), カルシウム (Ca), ジルコニウム (Zr) で置換しえたときの超伝導性を調べることを目的とする。3 価のイオンである La (以下  $\text{La}^{3+}$  と表す) を 2 価のイオンである Ba, Sr, Ca (以下  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  と表す) で置き換えることは  $\text{La}^{3+}$  サイトに存在しているであろうホール (電子の抜けた穴でプラスの電荷を持っている) を埋めていくことを意味する。また 4 価のイオンである Zr (以下  $\text{Zr}^{4+}$  と表す) で置き換えることはホールの増加を意味する。 $\text{La}^{3+}$  を  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  等で置換したとき、 $T_c$  はどのように変化するかを調べ、 $\text{La}_3\text{S}_4$  の超伝導発生機構のうちホールの役割についての知見を得るための研究を行った。

基準となる La と S の化合物の存在は数種類確認されているが<sup>5)</sup>、結晶構造がすべて明らかになっているとは限らない。組成比および加圧、熱処理温度等の作成条件が合成の重要

な要素となっている。それらの化合物のうちいくつかを以下に示す。

超伝導になる  $\text{La}_3\text{S}_4$  の製造方法はいくつか

化合物	結晶構造	格子定数 (Å)	融点 (°C)
$\text{LaS}$	NaCl 型	5.854	2200
$\text{LaS}_2$	$\text{LaS}_2$ 型	8.20	1650
$\text{La}_2\text{S}_3(\alpha)$	unknown		
$\text{La}_2\text{S}_3(\beta)$	unknown		
$\text{La}_2\text{S}_3(\gamma)$	$\text{Th}_3\text{P}_4$ 型	8.727	2095
$\text{La}_3\text{S}_4$	$\text{Th}_3\text{P}_4$ 型	8.730	2100

報告されている。一つはランタンと硫黄の混合物をグラファイトルツボに入れ、真空中で 1500 ~ 1600 °C で加熱するものであり<sup>6) 7)</sup>、他の一つの方法はアルミニウムによる  $\text{La}_2\text{S}_3$  の還元反応によるものである<sup>8)</sup>。

$\text{La}_3\text{S}_4$  の製法に関して、本研究においては、手持ちの電気炉の特性を考慮した上で、Al による還元法を用いることにした。また  $\text{La}_3\text{S}_4$  以外のランタンと硫黄の合成は、N.E. Topp の本<sup>9)</sup>にまとめられている。

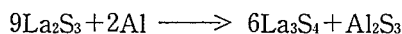
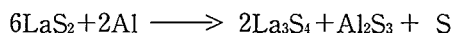
今回の研究の対象となる  $\text{La}_3\text{S}_4$  に 2 価および 4 価のイオンを注入した物質を  $\text{La}_{3-x}\text{M}_x\text{S}_{4+d}$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Zr}$ ) と表すことにする。S の量はサンプル量が少なく、分析がむずかしく値は未知であるが  $0 \leq d \leq 0.5$  程度である。

2 価のイオンを注入していくと、 $x = 0.3$  以上で  $\text{La}_{3-x}\text{M}_x\text{S}_{4+d}$  は n 型半導体になることがすでに報告されている<sup>10)</sup>。今回の実験では  $x \leq 0.3$  の金属的の部分で測定を行った。このうち、Al 還元法を用いて作成した  $\text{La}_3\text{S}_4$  は、8.2K で超伝導を示すことが交流磁化率の測定から確認でき、 $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  で置換したものは  $T_c$  は減少し、 $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  で置換したものはまったく超伝導を示さなかった。

## 2. 実験

この研究で使用する化合物は以下のように作成した。まず  $\text{La}_{3-x}\text{M}_x\text{S}_{4+d}$  の基となる  $\text{LaS}_2$ ,

$\text{La}_2\text{S}_3$  の作成からはじめた。La (和光純薬製、削り状 99.0%) と S (関東化学製粉末、 $\text{CS}_2$  で 2 回再結晶を施したもの) を化学量論的に 1 : 2 と 2 : 3 に秤量し、それぞれを石英ガラス管に入れ、ヘリウムガス (He) で 2 回フラッシュ (flash) した後、真空封緘した。それぞれを、800 °C まで数日かけて上昇させ、その温度で数日間反応させ、 $\text{LaS}_2$ ,  $\text{La}_2\text{S}_3$  を得た。この 2 つの  $\text{LaS}$  系化合物を基にして、La と M の組成比が化学量論的に正しくなるように、BaS, SrS, CaS (各三津和化学製粉末 99.9%) および Zr (和光純薬製粉末) を混合し、2.4ton/cm<sup>2</sup> でプレスした後、前と同じ要領で真空封緘し、1000 °C で 50 ~ 100 時間反応させた。このときの X 線回折パターンは  $\text{LaS}_2$ ,  $\text{La}_2\text{S}_3(\beta \text{ 型})$  のままであった。これらの化合物を La サイトについて考えて



となる反応を期待してアルミニウム (Al) の削り状 (99.99%) もしくは粉末を上記の反応式の 2 倍程度秤量し、M をドーブしてある  $\text{LaS}_2$  あるいは  $\text{La}_2\text{S}_3$  と混合・プレスし、真空中で一晩仮焼きする。そのサンプルをタングステンボート (W ボート) に乗せ、 $10^{-4}$  torr 程度の真空中で 1500 °C で加熱し、上記の反応を行う。このとき生じたであろう  $\text{Al}_2\text{S}_3$  はさらに 1700 °C 以上の加熱で蒸発させ、目的となる化合物を作成した。これらのサンプルは X 線回折パターンにより生じた化合物の型を同定した。超伝導転移点  $T_c$  の測定は、交流ハートションブリッジ型磁化率測定装置で行った。

## 3. 結果および考察

作成した  $\text{La}_{3-x}\text{M}_x\text{S}_{4+d}$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Zr}$ ) の X に対する格子定数の変化を図 1 に示す。 $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  のイオン半径はそれぞれ、1.06 Å, 1.36 Å, 1.13 Å, 1.00 Å, 0.72 Å である。La の代わりにイオン半径の大きい  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  を添加したものは X の増加にとも

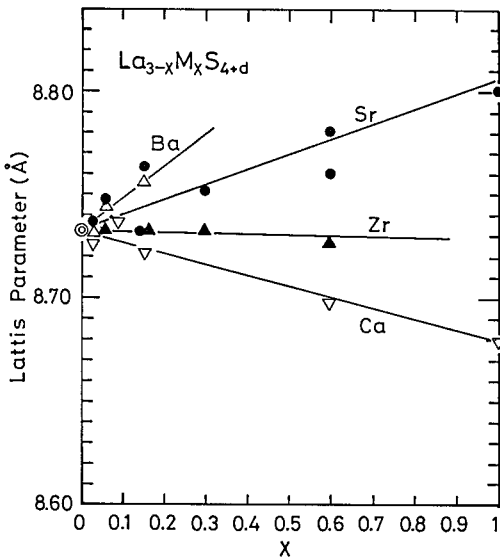


図1.  $\text{La}_{3-x}\text{M}_x\text{S}_{4+d}$  ( $\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Zr}$ ) のXの値に対する格子定数の変化

ない格子定数が増加していることがわかる。イオン半径の小さい  $\text{Ca}^{2+}$  を添加したものはXの増加にともない格子定数は減少している。

これらの結果をみると  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  が  $\text{La}^{3+}$  サイトに置換されているといえる。この傾向は J.F. NAKAHARA<sup>10)</sup> と同じである。イオン半径が  $\text{Ca}^{2+}$  よりさらに小さい  $\text{Zr}^{4+}$  を添加したものは  $\text{La}_3\text{S}_{4+d}$  の格子定数と差がない。このことは  $\text{Zr}^{4+}$  が  $\text{La}^{3+}$  サイトに置換されていない可能性もあるが、以下の理由で  $\text{Zr}^{4+}$  が  $\text{LaS}$  系と反応しているものと考えている。図2がそのX線回折パターンである。(a) は  $\text{La}$  と  $\text{S}$  をモル比 2 : 3 で真空封緘し 1000 °C で 72 時間反応させたもので、JCPDS カード (22-0645) の  $\text{La}_2\text{S}_3$  ( $\beta$  型) と一致している。(b) は (a) のサンプルに  $\text{Zr}$  を  $\text{La}$  に対して 20% の量の粉末を混合し、真空封緘で 1000 °C で 60 時間反応させたものである。これも (a) とほとんど同じであり  $\text{La}_2\text{S}_3$  ( $\beta$  型) と同定される。(c) は (b) に  $\text{Al}$  の粉末を加え 2.4ton /  $\text{cm}^2$  で成形したのち、1500 ~ 1700 °C で  $\text{S}$  を還元したものである。JCPDS カード (25-1041)  $\gamma$  型と同定できる。これらからは  $\text{La}_3\text{S}_{4+d}$  系以外のX線回折パターンのピークが見えず、何らかの形で  $\text{Zr}$  が  $\text{La}_3\text{S}_{4+d}$  に

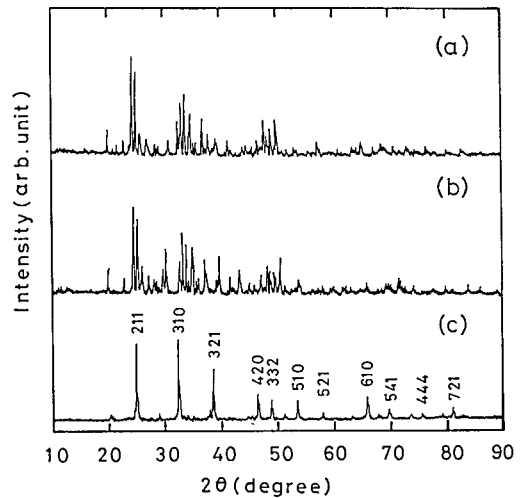


図2.  $\text{La}_{2.4}\text{Zr}_{0.6}\text{S}_{4+d}$  のX線回折パターン

(a)  $\text{La}$  と  $\text{S}$  をモル比 2 : 3 で真空封緘 800 °C で 3 日間  $\text{La}_2\text{S}_3$  型 (b) (a) に  $\text{Zr}$  粉末を混し真空封緘で 1000 °C で 2 日間反応 (c) (b) に  $\text{Al}$  粉末を混合し真空中で 1500 ~ 1700 °C 加熱  $\text{La}_3\text{S}_4$   $\gamma$  型

化合物名	格子定数 (Å)	超伝導転移点 (K)	結晶性
a. $\text{La}_3\text{S}_{4+d}$	8.7315	8.2	aa
b. $\text{La}_{2.97}\text{Sr}_{0.03}\text{S}_{4+d}$	8.7418	5.7 and 7.7	aa
c. $\text{La}_{2.94}\text{Sr}_{0.06}\text{S}_{4+d}$	8.7436	4.8	aa
d. $\text{La}_{2.85}\text{Sr}_{0.15}\text{S}_{4+d}$	8.7776	4.5	aa
e. $\text{La}_{2.70}\text{Sr}_{0.30}\text{S}_{4+d}$	8.7775	6.2	a
f. $\text{La}_{2.40}\text{Sr}_{0.60}\text{S}_{4+d}$	8.7963	5.5 and 4.8	a
g. $\text{La}_{2.94}\text{Zr}_{0.06}\text{S}_{4+d}$	8.7439	7.3	a
h. $\text{La}_{2.85}\text{Zr}_{0.15}\text{S}_{4+d}$	8.7292	6.0	b
i. $\text{La}_{2.70}\text{Zr}_{0.30}\text{S}_{4+d}$	8.7497	4.6	b
j. $\text{La}_{2.40}\text{Zr}_{0.60}\text{S}_{4+d}$	8.7326	6.5	a
k. $\text{La}_{2.97}\text{Ba}_{0.03}\text{S}_{4+d}$	8.7315	なし	a
l. $\text{La}_{2.94}\text{Ba}_{0.06}\text{S}_{4+d}$	8.7412	なし	aa
m. $\text{La}_{2.85}\text{Ba}_{0.15}\text{S}_{4+d}$	8.7558	なし	aa
n. $\text{La}_{2.97}\text{Sr}_{0.03}\text{S}_{4+d}$	8.7341	6.8	c
o. $\text{La}_{2.94}\text{Sr}_{0.06}\text{S}_{4+d}$	8.7512	5.3	c
p. $\text{La}_{2.85}\text{Sr}_{0.15}\text{S}_{4+d}$	8.7318	8.0	c
q. $\text{La}_{2.70}\text{Sr}_{0.30}\text{S}_{4+d}$	8.7460	なし	a
r. $\text{La}_{2.97}\text{Ca}_{0.03}\text{S}_{4+d}$	8.7266	なし	b
s. $\text{La}_{2.94}\text{Ca}_{0.06}\text{S}_{4+d}$	なし	なし	
t. $\text{La}_{2.91}\text{Ca}_{0.09}\text{S}_{4+d}$	8.7363	なし	b
u. $\text{La}_{2.85}\text{Ca}_{0.15}\text{S}_{4+d}$	8.7218	なし	c

表1.  $\text{La}_{3-x}\text{M}_x\text{S}_{4+d}$  ( $\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Zr}$ ;  $0 \leq x \leq 0.3$ ;  $d \leq x \leq 0.5$ )

上部 10 個  $\text{La}_2\text{S}_3$  を基にして合成

下部 11 個  $\text{LaS}_2$  を基にして合成

超伝導転移点の温度は超伝導の起りはじめの温度とした。結晶性は aa が最も良く、c が良くない

注入されているものと考えることができる。

表1は  $\text{La}_{3-x}\text{M}_x\text{S}_{4+d}$  ( $\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Zr}; 0 \leq x \leq 0.6; 0 \leq d \leq 0.5$ ) の磁化率の測定による

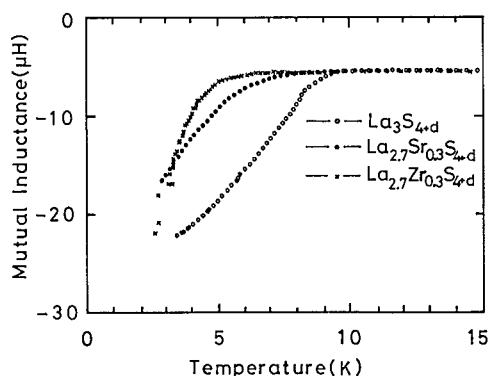


図3  $\text{La}_{3-x}\text{M}_x\text{S}_{4+d}$  ( $\text{M}=\text{Sr}, \text{Zr}; X=0, 0.3$ ) の磁化率  
 $\text{LaS}_{4+d}, \text{La}_{2.7}\text{Sr}_{0.3}\text{S}_{4+d}, \text{La}_{2.7}\text{Zr}_{0.3}\text{S}_{4+d}$  の  $T_c$  はそれぞれ 8.2 K, 6.2 K, 4.6 K である

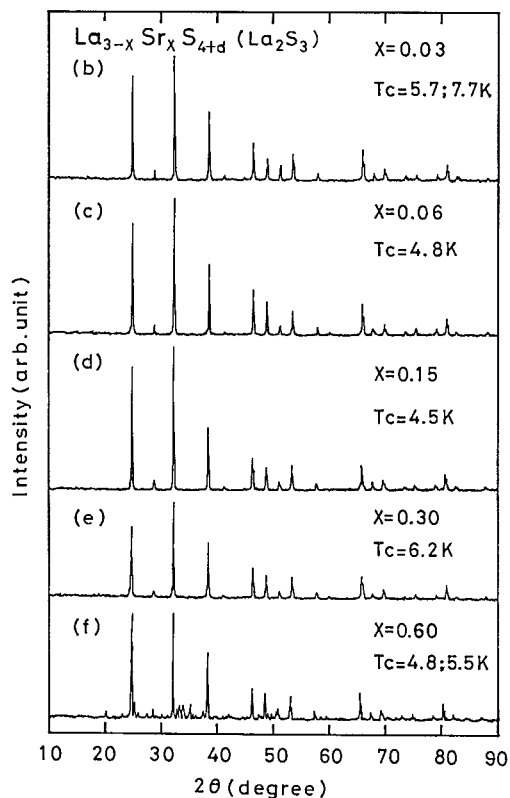


図4  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{S}_{4+d}$  ( $\text{La}_2\text{S}_3$  を基にして作成)

$\text{La}_2\text{S}_3$  に  $\text{SrS}$  を混合・プレスし、真空封緘後  $1000^\circ\text{C}$  で 40 時間反応させる。さらに  $\text{Al}$  粉末と混合・プレスし真空封緘後  $400^\circ\text{C}$  で 12 時間焼結。  $1500 \sim 1700^\circ\text{C}$  で  $\text{Al}$  による還元。(b)(c)(d)(e)(f) はそれぞれ  $x = 0.03, 0.06, 0.15, 0.30, 0.60$  のものであり、 $T_c$  は 5.7 K と 7.7 K の 2 点, 4.8 K, 4.5 K, 6.2 K, 4.8 K と 5.5 K の 2 点が見える。 $X = 0.6$  の結晶性やや悪いがすべて  $\gamma$  型である。

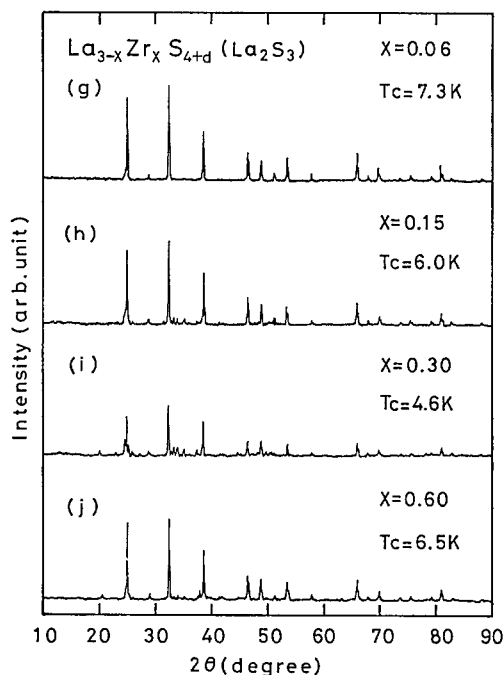


図5  $\text{La}_{3-x}\text{Zr}_x\text{S}_{4+d}$  ( $\text{La}_2\text{S}_3$  を基にして作成)

$\text{La}_2\text{S}_3$  に  $\text{Zr}$  を混合・プレスし、真空封緘後  $1000^\circ\text{C}$  で 40 時間反応させる。さらに  $\text{Al}$  粉末と混合・プレスし真空封緘後  $400^\circ\text{C}$  で 12 時間焼結。  $1500 \sim 1700^\circ\text{C}$  で  $\text{Al}$  による還元。(g)(h)(i)(j) はそれぞれ  $x = 0.06, 0.15, 0.30, 0.60$  のものであり、 $T_c$  は 7.3 K, 6.0 K, 4.6 K, 6.5 K であり、結晶型は  $\gamma$  型である。

超伝導転移点を示したものである。表の上側 10 個は  $\text{La}_2\text{S}_3$  から合成したサンプルのデータであり、下側 11 個のデータは  $\text{LaS}_3$  から合成した作成サンプルのデータである。 $\text{La}_2\text{S}_3$  から作成サンプルは  $\text{Sr}$  と  $\text{Zr}$  を添加したものであり、すべてのサンプルが超伝導を示している。 $x = 0$  と  $x = 0.3$  の温度に対する磁化率の変化を示したグラフが図3である。磁化率は相互インダクタンス (MI) に比例するゆえ、縦軸は相互インダクタンス (MI) で示した。添加物を入れない  $\text{LaS}_{4+d}$  は超伝導点  $T_c$  が 8.2 K であるのに対し、 $\text{Sr}$ ,  $\text{Zr}$  を添加したサンプルの  $T_c$  は 6.2 K, 4.6 K と下がっている。 $\text{LaS}_2$  から作成したサンプルについては、 $\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$  について実験を行った。 $\text{Zr}$  についてはサンプルの作成を行わなかった。図4～図8に作成したサンプルの X 線回折パターンを示す。図4、図5は  $\text{La}_2\text{S}_3$

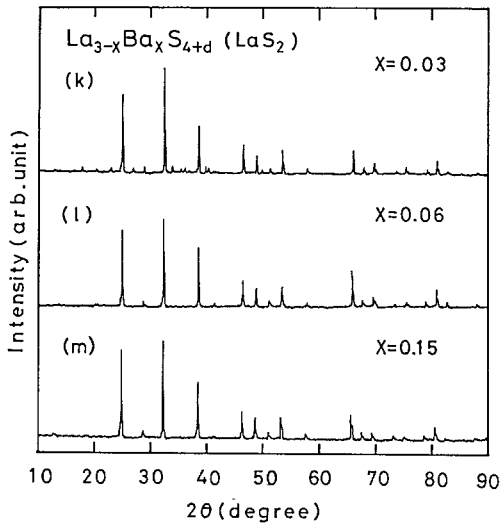


図6  $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_x\text{S}_{4+d}(\text{LaS}_2)$ を基にして作成)

$\text{LaS}_2$ に $\text{BaS}$ を混合・プレスし、真空封緘後 $1000^\circ\text{C}$ で50時間反応させる。さらに $\text{Al}$ 粉末と混合・プレスし真空封緘後 $400^\circ\text{C}$ で12時間焼結。 $1500 \sim 1700^\circ\text{C}$ で $\text{Al}$ による還元。(k)(l)(m)はそれぞれ $x = 0.03, 0.06, 0.15$ のものであり、超伝導は示さなかった。結晶型は $\gamma$ 型である。

から合成した $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{S}_{4+d}$ ,  $\text{La}_{3-x}\text{Zr}_x\text{S}_{4+d}$ であり、図6、図7、図8は $\text{LaS}_2$ から合成した

$\text{La}_{3-x}\text{Ba}_x\text{S}_{4+d}$ ,  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{S}_{4+d}$ ,  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{S}_{4+d}$ である。

これらのX線回折パターンをみると、 $\text{LaS}_2$ を基にし作成したものより $\text{La}_2\text{S}_3$ を基にして作成したものの方が結晶性が良い傾向がある。これは $\text{Al}$ による還元方法が異なることと、 $\text{La}_2\text{S}_3$ の方が $\text{S}$ が少なく還元しやすいためと思える。

図4と図5をみると、結晶性は良く $x$ が大きくなるといくぶん悪くなる傾向があるが、いずれも $T_c$ は落ちてはいるが超伝導を示している。

図6、図7、図8を比べてみると $\text{Ba}$ を添加したものはきれいな $\gamma$ 型を示しているが超伝導は示さず、 $\text{Ca}$ を添加したものは $\text{Ba}$ を添加したものより結晶性は悪く超伝導も示さなかった。 $\text{Sr}$ を添加したものの結晶性は $\text{Ca}$ を添加したものよりさらに悪いが超伝導を示している。これらの結果から判断すると、

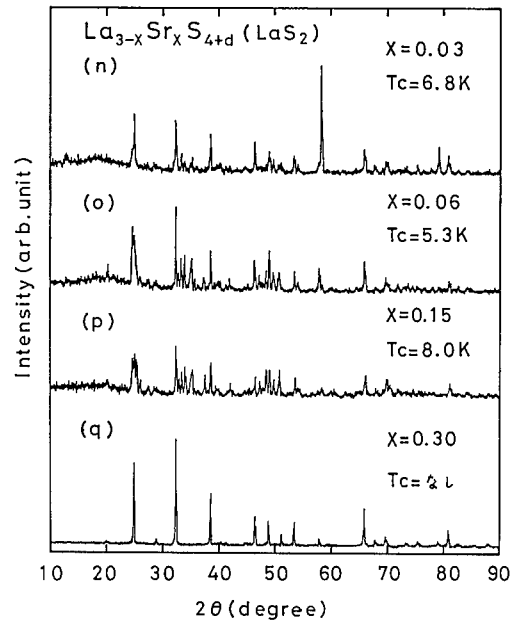


図7  $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{S}_{4+d}(\text{LaS}_2)$ を基にして作成)

$\text{LaS}_2$ に $\text{SrS}$ を混合・プレスし、真空封緘後 $1000^\circ\text{C}$ で50時間反応させる。さらに $\text{Al}$ 片と混合し $1500 \sim 1700^\circ\text{C}$ で $\text{Al}$ による還元。(n)(o)(p)(q)はそれぞれ $x = 0.03, 0.06, 0.15, 0.30$ のものであり、 $T_c$ は $6.8\text{K}, 5.3\text{K}, 8.0\text{K}$ , 超伝導を示さず、であった。(X = 0.30の作成方法は $\text{Ba}$ 添加と同じ)結晶型は $\gamma$ 型であるが、(q)以外は結晶性は悪い。

$\text{Ba}, \text{Ca}$ を添加すると超伝導性が消える傾向があり、 $\text{Sr}$ の添加も $\text{Ba}, \text{Ca}$ よりも顕著ではないが $T_c$ を下げる傾向があると思える。それでも $\text{Sr}$ を添加したものが超伝導を示すのはイオン半径が $\text{Ba}$ ほど小さくなく、 $\text{Ca}$ ほど小さくないからと考えることができる。このことは原子間距離も超伝導に寄与していることを示唆しているものと思える。

以上のことをまとめると、 $\text{La}^{3+}$ サイトのホールを $\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ が埋めていくことにより超伝導性は減少する。また原子間距離も超伝導性に考慮すべきことがわかる。結晶性が良いことも条件の一つであるが、この化合物については、超伝導になるためには作成方法が重要な要素である。これは $\text{S}$ をいかに還元するかという問題である。 $\text{S}$ の量が多いと $T_c$ が下がるという結果が比熱の測定から得られている。<sup>11)</sup> $\text{Ba}, \text{Ca}$ を添加したものが

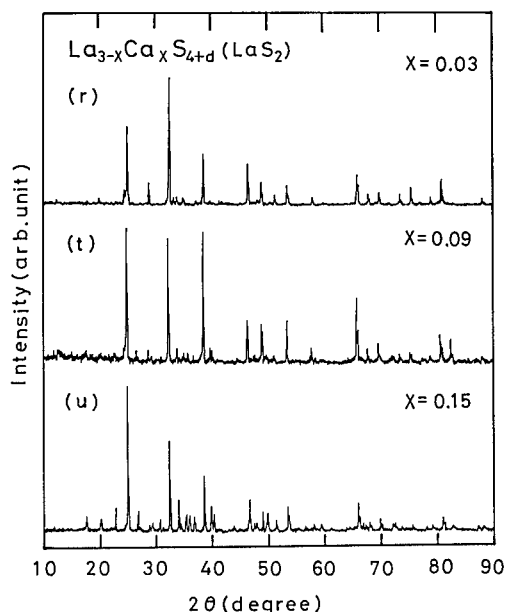


図8.  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{S}_{4+d}$  ( $\text{LaS}_2$  を基にして作成)

$\text{LaS}_2$  に  $\text{CaS}$  を混合・プレスし、真空封緘後  $1000^\circ\text{C}$  で 50 時間反応させる。さらに  $\text{Al}$  粉末と混合・プレスし真空封緘後  $400^\circ\text{C}$  で 12 時間焼結。  $1500 \sim 1700^\circ\text{C}$  で  $\text{Al}$  による還元。(r)(t)(u) はそれぞれ  $x = 0.03, 0.09, 0.15$  のものであり、超伝導は示さなかった。結晶型は  $\gamma$  型であり、結晶性は  $\text{Ba}$  添加と  $\text{Sr}$  添加の中間。

まったく超伝導を示さなかったのは  $\text{S}$  の還元が不十分であったと考えることもできる。このことから考えると、 $\text{S}$  の量が少ない  $\text{La}_2\text{S}_3$  から作成した方が超伝導性に関しては効果的と思われる。

$\text{La}_2\text{S}_3$  を基にして  $\text{Zr}$  を添加したものは  $T_c$  は低下した。このことは単にホールを注入しただけでは超伝導転移点は上昇しないことを示す結果といえるが、 $\text{La}_3\text{S}_{4+d}$  に  $\text{Zr}$  を添加することにより  $T_c$  が下がる現象が何を意味するかは今回の実験では明らかにならなかった。

図9は  $\text{La}_3\text{S}_{4+d}$  のサンプル作成の過程をX線回折パターンで説明したものである。(a)は  $\text{La}$  と  $\text{S}$  を 2 : 3 のモル比で混合し、石英ガラス管に真空封緘後、 $800^\circ\text{C}$  で 86 時間反応させたものである。結晶型は  $\text{La}_2\text{S}_3$  ( $\beta$  型) である。(b) は (a) を  $\text{Al}$  粉末で  $1700^\circ\text{C}$

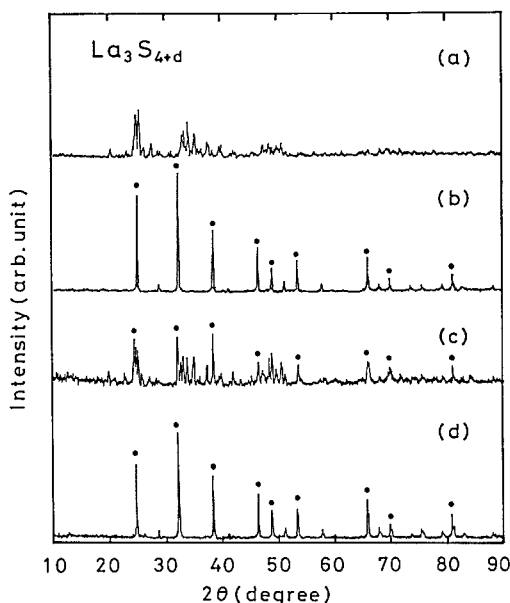


図9.  $\text{La}_3\text{S}_{4+d}$  の熱処理による結晶変態

(a)  $\text{La}$  と  $\text{S}$  をモル比 2:3 で真空封緘  $800^\circ\text{C}$  (b) (a) を  $1700^\circ\text{C}$  で  $\text{Al}$  による  $\text{S}$  の還元 (c) (b) を  $1150^\circ\text{C}$  で 12 時間熱処理し徐冷 (d) (c) を  $1700^\circ\text{C}$  で熱処理し急冷  
●は  $\text{La}_3\text{S}_{4+d}$  の  $\gamma$  型、●以外で大きなピークは  $\text{La}_2\text{S}_3$  の  $\beta$  型

で還元させたものである。結晶型は  $\gamma$  型であり、超伝導を示したサンプルである。(c) はそれをさらに真空封緘し、 $1150^\circ\text{C}$  で 12 時間熱処理し電気炉中で徐冷したものである。結晶型は (a) と同じ  $\beta$  型  $\gamma$  型が混在している。(d) は (c) をさらに  $1700^\circ\text{C}$  以上で熱処理し、急冷したものであり、(b) と同じ  $\gamma$  型を示している。このことから結晶性の良い  $\text{La}_3\text{S}_{4+d}$  の  $\gamma$  型は  $1700^\circ\text{C}$  以上の高温から急冷すると得られることが判明した。

## 結 論

今回の実験をとうして以下のことがわかった。

1). 超伝導体  $\text{La}_3\text{S}_{4+d}$  の  $\text{La}^{3+}$  サイトに、 $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  等の 2 価の元素を注入することにより、超伝導性は損なわれる傾向がある。こ

れは  $\text{La}^{3+}$  サイトのホールが2価の原子により埋められてしまうからと考えられる。

2).  $\text{La}_3\text{S}_{4+d}$  に Zr を注入したものは Tc は下がる傾向は見られたが、詳細は今後の研究に委ねたい。

3).  $\text{La}_3\text{S}_{4+d}$  の作成は  $1700^\circ\text{C}$  以上からの高温からの急冷によって得ることができる。

今回の研究は平成7年度卒業研究生、二川桂一君および長島広明君の卒業研究を共同研究者である筆者が手を加えたものである。両君の日頃のサンプル作りに感謝したい。

#### 4. 文 献

1. 伊原英雄、戸叶一正：超伝導材料（東京大学出版会）100(1987)
2. F. Holtzberg, T. R. McGuire, S. Methfessel, and J. C. Suits, J. Appl. Phys., 35, 1033(1964)
3. R. M. Bozorth, F. Holtzberg, and S. Methfessel, Phys. Rev. Lett., 14, 952 (1965)
4. G. L. Guthrie and H. L. Palmer, Phys. Rev., 141, 346(1966)
5. Gschneidner., Rare Earth Alloys, D. Van Nostrand Company(1961)
6. E. D. Eastman, L. Brewer, L. A. Bromley, P. W. Gilles, N. L. Lofgren, J. Am. Chem. Soc., 72, 2248(1950)
7. M. Pincon, J. Flauhaut, Compt. Rend., 243, 2074(1956)
8. J. Flauhaut, E. Attal, Compt. Rend., 238, 682(1954)
9. N. E. Topp. "Chemistry of the Rare-Earth Element", by Elsevier Publishing Company(1965)
10. J. F. Nakahara, T. Takeshita, M. J. Beaudry, K. A. Gschneidner, Jr, Iowa State Univ., IA, USA. USDOE Rep 17(1987)
11. K. Ikeda, K. A. Gschneidner, Jr., B. J. Beaudry, and U. Atzmony, Phys. Rev. B, 25, 4604 (1982)