

Ca,Sr,Ba を注入した不定比硫化物超伝導体 La_3S_4 の超伝導転移点, T_c , の変化 (2)

Tc Changes of Ca,Sr,Ba doped Lanthanum
Sulfides, La_3S_4 , superconductors (2).

中丸 久一

桐蔭横浜大学工学部 物理学研究室

(1997 年, 2 月 28 日 受理)

1. 序論

希土類元素の一つであるランタン (元素記号 La, 以下 La と表す) と硫黄 (元素記号 S, 以下 S と表す) の化合物を硫化ランタンと呼ぶ。これらの化合物の化学式は構成する元素の組成比によって数種類存在する。La と S の組成比が 1 : 1 のものを LaS と表す。確認されている硫化ランタンは LaS , LaS_2 , La_2S_3 , La_3S_4 の四種類である¹⁾。各々の結晶構造は LaS が NaCl 型 (食塩の結晶構造), LaS_2 は α 型と呼ばれる立方晶系である。 La_2S_3 は二種類存在し、 β 型、 γ 型 (一般には Th_3P_4 型結晶構造と呼ばれる) と呼ばれる。 La_3S_4 の結晶構造は La_2S_3 の γ 型と同一の結晶構造で組成比だけが異なる (結晶構造が同じで組成比の異なる化合物を不定比化合物という)。 β 型の結晶は複雑な結晶構造をもち、詳細はあまりよく知られていない。

La_3S_4 の S_4 を基準として考えると La_2S_3 は $\text{La}_{2.67}\text{S}_4$ と表すことができ、 La_3S_4 と比べて La の量が 0.33 だけ減っている。そこで、 $\text{La}_{3-0.33}\text{S}_4$ と表すこともできる。このように考えていくと、 γ 型結晶構造をもつ不定比化合物硫化ランタンは一般に $\text{La}_{3-x}\text{S}_4$ と表現で

きる。

La_3S_4 の結晶構造を図 1 に示す。La の周りには 8 個の S が存在し、12 面体を形成している。これを S からみると、S の周りに 6 個の La が存在し、8 面体を形成していることになる。

電気抵抗が 0 になる現象を超伝導といい、エネルギーを失うことなしに電流が流れ続けるので、利用価値は大きい。硫化ランタンの中でこの超伝導を示すのは、 γ 型である La_3S_4 であることが確認されている²⁾³⁾。超伝導物質のうちで室温で超伝導を示すものはなく、最も高い温度でも、 -120°C (絶対温度で 150 K 程度、以下温度は絶対温度で表す) 以下の温度になってはじめて超伝導になる。この超伝導になる温度を超伝導転移点といい、 T_c という記号をもちいる。1986 年以前に発見されていた超伝導物質の T_c は高いものでも 23K 程度だったのだが、ベドノルツとミュラーという人が $T_c = 30\text{K}$ の銅の酸化物である化合物 $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$ という物質を発見した⁴⁾。その後、銅の酸化物の超伝導物質が次々と発見され、現在は $T_c = 150\text{K}$ 程度の超伝導物質が見つかった (従来の超伝導物質と比べて、 T_c が高いので銅酸化物超伝導体は高温超伝導体と呼ばれる。) ベドノル

ツとミュラーはこの業績により 1987 年にノーベル賞を受賞している。

超伝導物質を低温に保つのに必要な物質を寒剤といい、78K 以下の温度には、液体ヘリウムが多く用いられ、78K 以上の温度には液体窒素がもちられている。液体ヘリウムの原料となるヘリウムガスは、地球の地殻中に 10 億分の 3 (重量比)、大気中には 5ppm (容積比) しか存在しないのに対し、窒素ガスは大気の 3/4 を占めている。このため、液体ヘリウムは液体窒素と比べて高価である。また、取扱い方法も液体ヘリウムのほうがはるかに難しい。このように考えていくと、 T_c の高い超伝導物質が要求されるのは当然のことである。

高温超伝導体として最初に発見された物質は $(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_4$ であることは先に述べたが、この物質は La_2CuO_4 という物質の La の一部をバリウム (Ba) で置き換えたものである。元素の周期表をみると、酸素 (O) と S は同じ VI b 族に属し、殻外電子の配置がよく似ている。そこで、まず La_2CuS_4 を作り、La の一部を Ba で置き換えていけば、 $(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_4$ に相当する新しい超伝導物質ができるのではないかの希望がでてくる。 La_2CuS_4 の合成は、硫化ランタン (La_2S_3) と硫化銅 (CuS) の直接反応でできるものと思い、当研究室において試みてきているが、現在のところ La_2CuS_4 の作成に成功していない。おそらく、O のイオン半径 (原子の大きさと思ってよい) と比べて、S のイオン半径が大きすぎるからだと思う。

La_2CuS_4 の合成の原料となる La_2S_3 と CuS のうち、CuS の超伝導特性を調べたところ、 $T_c = 1.6K$ で超伝導を示し、高温超伝導物質がもっている性質である次元性をもつことも明らかになってきた⁵⁶⁾。

γ 型である La_3S_4 が超伝導を示すことは、すでに述べたが、その T_c は $6.5K^{2)}$, $8.25K^{3)}$ が報告され、両者には $1.75K$ 程度の差がある。これは測定誤差によるものとは考えにくく、試料そのものの違いによるものと考えた

ほうが妥当である。では、この違いは何に由来するのであろうか。

また、 γ 型の La_2S_3 すなわち $La_{3-0.33}S_4$ は超伝導になるという報告はない。同じ γ 型であるのに、一方が超伝導になり、他方が超伝導にならない。この違いは何なのか。 La_3S_4 と比べて、 $La_{3-0.33}S_4$ の方が 1 式量中の La の原子の数が 0.33 少ないだけである。この違いが超伝導発生の起因の一つと考えてよからう。x の違いによって超伝導性はどのように変化するのか調べることは、超伝導の発生の機構を明らかにする上で興味あることである。

La_3S_4 の価数 (価数は原子核の周りを回っている電子の数の増減によってきまる。電子は負なので 3 個減っていれば、 $0 - (-3)$ で正の 3 価となる) を考えてみる。La は価数は正の 3 価で La^{3+} 、S は負の 2 価で S^{2-} と書ける。La が 3 原子、S が 4 原子あるので、正の価数は 9、負の価数は 8 となり、合計の価数は正の 1 と計算できる。化合物が電気的に中性を保つためには、電子 (負の 1 価) を一つ La_3S_4 に取り込まなくてはならない。その電子は伝導帯に位置し、伝導電子 (電気を伝える電子) としての役割を担うことになる。 $La_{3-x}S_4$ については、伝導電子の数の計算方法は後述するが、1 式量につき $1 - 3x$ 個である。

La が元来存在すべき場所を La サイトと呼び、La がこの場所から排除されるとき、この点を空格子点と呼ぶことにすると、 $La_{3-x}S_4$ の x は空格子点の数を示し、 $3 - x$ は La サイトに存在する 1 式量当たりの La の数である。

La は 3 価であるので空格子の価数は $3x$ 減少する。化合物を中性に保つには電子の数も $3x$ 減少する。 La_3S_4 の 1 式量当たり 1 個電子が存在していたとすると、 $La_{3-x}S_4$ には $1 - 3x$ の電子が存在することになる。

空格子を V で表すと $La_{3-x}S_4$ は $La_{3-x}V_xS_4$ と書ける。 La_2S_3 は $La_{3-0.33}V_{0.33}S_4$ と表すことができ、空格子点の数は $1/3 = 0.33$ で

あり、伝導電子の数は 0 となる。すなわち、伝導に使われる電子が存在せず、計算では絶縁体になる。x を 0 から $1/3 = 0.33$ まで変化させていったときの 1 式量当たりの空格子点の数、伝導電子の数を表 1 に示す。

伝導電子の数によって T_c がどのように変化するかを調べ、その数が超伝導にどのように影響を与えているかを考えてみたい。

3 価である La サイトを 2 価であるアルカリ土類金属の元素である、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba) で置き換えるときの化合物は La_{3-x-y}M_yS₄ (M は Ca, Sr, Ba; y は置き換えた量) と表すことができ、これらの元素を注入 (ドーピングと呼ぶ) すると、La サイトに空格子点を作ると同時に La サイトの価数を減少し、伝導電子の数をさらに減少させる。それゆえ、La_{3-x-y}M_yS₄ の y を変化させたときの T_c を測定し、空格子点の数および伝導電子数と T_c の関係を調べることは La_{3-x}S₄ の超伝導の機構を知る上で重要なことと思える。

この化合物の価数計算は以下のようになる。正の価数は $3(3-x-y) + 2y = 9-3x-3+2y = 9-3x-y$ となるので、1 式量当たりの電子の数は $1-3x-y$ となる。表 2 に今回作成した試料の空格子数および電子数を示す。

不定比化合物 La_{3-x}S₄ (四三硫化ランタン系) の作成は、大きく分けて 2 種類の方法が考えられている。一つは、酸化ランタン (La₂S₃) を硫化水素 (H₂S) で還元する方法であり、他の一つは、1500 °C 以上の真空中でしかも高圧で、LaS と La₂S₃ を反応させるものである。前者は、猛毒である H₂S の排気が問題となる。一方、後者は真空高温炉、高圧発生装置および耐圧容器が要求され、合成には高度な技術が必要とされてきた。より簡便な作成方法が確立されれば、γ 型結晶構造を示す希土類硫化物の合成が容易になり、その物性研究の発展が期待できる。

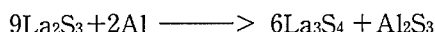
そこで、当研究室では簡便な作成方法を模索した結果、真空蒸着装置を使って比較的容

	x	3-x	1-3x	a	V	n	T _c
				10 ⁻⁶ cm	10 ⁻²² cm ³	10 ²¹ cm ⁻³	K
La ₂ S ₃	0.33	2.67	0.00	8.7471	6.693	0.00	<6.0
La ₅ S ₇	0.14	2.87	0.57	8.7546	6.710	3.40	<7.0
La ₃ S ₄	0.00	3.00	1.00	8.7566	6.714	5.96	8.5 7.0
La ₇ S ₉	-0.11	3.11	1.33	8.7562	6.713	7.93	8.5
La ₄ S ₅	-0.20	3.20	1.60	8.7561	6.713	9.54	8.5

表 1. La_{3-x}S₄ ($-0.20 \leq x \leq 0.33$) の物理量

x : 空格子数, $1-3x$: 1 式量当たりの電子数,
a : 格子定数, V : 体積, n : 単位体積当たりの電子数,
T_c : 超伝導転移点

易に La_{3-x}S₄ が作成できるとがわかった⁷⁾。この方法はアルミニウム (Al) による La₂S₃ の還元法である。この反応式を下に示す。

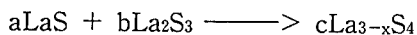


この反応により生じた Al₂S₃ は 1700 °C 以上で蒸発させるのであるが、加熱途中で Al が単体で蒸発するものもあり、La_{3-x}S₄ の x の値は添加する S の量と加熱速度に依存する。このため、添加する Al の量と加熱速度は経験に負うところが大きい。そこで、今回は Al を添加しない作成方法、すなわち、LaS と La₂S₃ を混合し、加熱反応で目的とする La_{3-x}S₄ を作製する方法を考案した。この方法により作製した試料の x の変化にともなう超伝導転移点 T_c を測定し、x の値と T_c の関係により、空格子の超伝導に与える影響を調べた。さらに Ca, Sr, Ba を注入 (ドーピングと呼ぶ) した試料を同様な作製方法で作成し、価数および空格子と T_c の関係を求め、超伝導破壊の機構を考えてみた。

2. 実験

まず、原料となる La (和光純薬製, 99.0 %, 粉末) と和光純薬製; CS₂ による再結晶処理) を化学量論的に 1 : 1 と 2 : 3 になるように秤量する (La は 1.7 ~ 3.0g, S は 0.5 ~ 1.0g 程度)。それらを不透明石英管 (内径 9mm, 肉厚 1mm, 長さ 25cm) に封入し、ヘリウムガス (He) で 2 回フラッシュ (flash, He ガスで洗浄) した後、真空中で封緘し、そのおののを電気炉中で、800 °C まで数日かけて上昇させ、800 °C で数日間保持した。そ

のうち、1:1 で秤量した試料は、さらに $2.4\text{ton}/\text{cm}^2$ でプレス成形しペレット状にした後、前と同じ要領で真空中で封緘し、 1000°C で 50 時間保持した。できあがった試料は 1 : 1 : 2 : 3 のものは、それぞれ LaS , La_2S_3 (β 型) であることが X 線回折パターンから確認された。この 2 つの化合物を基にして、組成比が $\text{La}_{3-x}\text{S}_4$ となるように秤量、混合し、 $2.4\text{ton}/\text{cm}^2$ でプレス成形した後、真空中で封緘し、 1000°C で 50 ~ 100 時間加熱した。このときの X 線回折パターンは La_2S_3 (β 型) を示し、ほとんど絶縁体に近い電気抵抗を示した。この時点では



(a, b, c は係数)

の反応は十分に起きていないようである。目的とする γ 型結晶の $\text{La}_{3-x}\text{S}_4$ の生成には、さらに高い温度での反応が必要と思える。そこで 1500°C 以上の高温が必要となる。

このため、 $1500 \sim 1800^\circ\text{C}$ での試料の熱処理に真空排気装置 (昭和真空製、EA-504 型) を用いることにした。タングステンボート (ニラコ製 SF-106 W ボート 80mm) に試料を 0.2 ~ 0.4g 程度入れた後、電極にセットする。真空排気にロータリーポンプ、および油拡散ポンプを用い、 10^{-5}torr 程度まで引いた後、タングステンボートに 85A 程度の電流を流し、試料を加熱した (試料の温度、推定で 1800°C)。この処理で試料はタングステンボート上に溶解した。この試料を取りだし、X 線回折法で、作成された試料の同定を行い、超伝導点移転を、交流ハートションブリッジ法 (交流磁化率測定法) を用いて測定した。

$\text{La}_{3-x}\text{S}_4$ に Ca, Sr, Ba を注入する試料の合成は次の要領で行った。 LaS と La_2S_3 を混合する時、Ca, Sr, Ba の硫化物である Ca_2S_3 , Sr_2S_3 , および Ba_2S_3 (いずれも三津和化学製, 99.9%, 粉末) を注入し作成した。 LaS と La_2S_3 のモル比を 1:1.5 で一定にし、 M_2S_3 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) を 0.1 モル, 0.2 モル, 0.4 モル混合し、 $\text{La}_{3-x}\text{S}_4$ の作成と同じ要領でプレ

ス成形した後、真空中で封緘し、 1000°C で 50 ~ 100 時間加熱し、作成した。

3. 結果および考察

結果を述べる前に $\text{La}_{3-x}\text{S}_4$ ($-0.20 \leq x \leq 0.33$) の結晶について、もうすこし考えてみたい。

La_3S_4 は図 1 に示すように S 原子 8 個からなる 12 面体の中心に La 原子が 1 個存在するように見える。または La 原子 6 個からなる 8 面体の中心に S 原子が 1 個存在するようにも見える。前者について考えると、 La_3S_4 は S サイトの一部の原子が空となっているわけである。さらに S サイトの S を取り除くことは、 $\text{La}_{3-x}\text{S}_4$ について考えてみると、 x が負の値を示すことである。中心の La を取り除くとき、つまり La の空格子を作る場合は、 x は正の値をもつわけである。

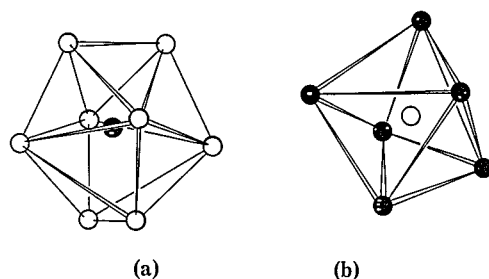


図 1. La_3S_4 における配位多面体
(a) La のまわりの十二面体
(b) S のまわりの八面体

$\text{La}_{3-x}\text{S}_4$ は La を中心とした 12 面体であるが、ある場所では La の空格子があり、別の場所には S の空格子があると考えられることができる。結晶が保たれているかぎり、 x は負から正まで存在してよいことになる。

$\text{La}_{3-x}\text{S}_4$ は γ 型立方体であり、単位格子には 4 個の式量が含まれる。(本来は $\text{La}_{12}\text{S}_{16}$ と表すのが妥当である。) 1 式量当たり伝導電子の数は $1-3x$ ゆえ、単位格子には $4(1-3x)$ の伝導電子が存在する。格子定数を X 線回折

パターンより求めると、単位体積 V は $V=a^3$ (a は格子定数)より計算できる。よって、 1cm^3 あたりの伝導電子の数 n は

$$n = 4(1 - 3x) / V$$

となる。その計算値を表1に示す。 $x=0.33$ のときは $n=0$ となり、 $x=-0.11$ のときは

$$n = 4(1 - (-0.33) / (6.7131 \times 10^{-23})) \\ = 7.93 \times 10^{21}$$

となり、 1cm^3 あたり伝導電子は 7.93×10^{21} 個あることになる。これらの値は試料全体の平均値であって、偏析(金属中の成分元素の分布が不均一になる現象)がある試料においては、局部的には $x=0.33$ のとき $n=0$ 以外の値をもつこともありえる。

作成した $\text{La}_{3-x}\text{S}_4$ ($-0.20 \leq x \leq 0.33$)のX線回折パターンを図2に示す。 $x=-0.11$ から $x=0.33$ の回折パターンはきれいな Th_3P_4 型(γ 型)結晶構造を示している。 $x=-0.20$ の回折パターンには 30° と 44° あたりにピークが見えるが、これは LaS のピークである。 LaS と La_2S_3 の反応が十分起こらず、一部の LaS が未反応のまま残ったものと思われる。

次に、磁化率の温度変化のグラフを図3に示す。横軸は絶対温度、縦軸は磁化率である。 $x=-0.11$, -0.20 は 8.5K で T_c が起き、曲線の形もにている。X線回折パターンと合わせて考えると、 $x \leq -0.11$ では S の空格子ができにくく、伝導電子の数も計算値の 9.54×10^{21} 個もないと思える。また、 $x=0$ すなわち La_3S_4 の組成比をもつ試料は、 8.5K と 7.0K の2点において T_c が見える。この2点 T_c が存在することは、前に述べた文献の値(一方が 6.5K , 他方が 8.25K)と矛盾しない。 $T_c=8.5\text{K}$ の方は S の空格子によるものであり、 $T_c=7.0\text{K}$ の方は12面体中の La の存在に由来するものであると考えることができる。しかしながら、磁化率だけでは断定はできない。 $x=0.14$, $x=0.33$ には、はっきりした T_c を見ることができず、 7.0K , 6.0K 以下でわずかに磁化率が変化しているのがみえる程度である。 x を増加させてい

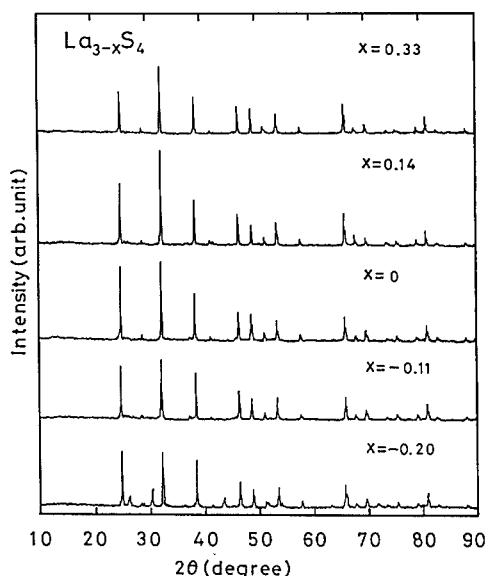


図2. $\text{La}_{3-x}\text{S}_4$ ($-0.20 \leq x \leq 0.33$)のX線回折パターン

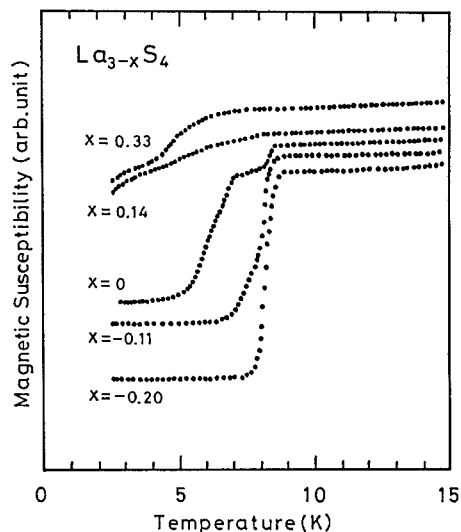


図3. $\text{La}_{3-x}\text{S}_4$ ($-0.20 \leq x \leq 0.33$)の磁化率の温度変化

くことは、 La の空格子を作ることと、 S サイトの空格子に S を充填していくことを意味する。このため、 x の増加により超伝導性を急速に失っていくものと思える。

S サイトの S の量によって超伝導がおきるという議論は高温超伝導体における酸素 (O)の量によって超伝導性が変化するとの議論に相当するものである。

$\text{La}_{1-x-y}\text{M}_y\text{S}_4$	x	y	x+y	1-3x-y	a	V	n	Tc
M					10^4cm	10^{22}cm^3	10^{21}cm^3	K
	-0.111	0	-0.111	1.333	87388	6.674	7.989	8.5 7.5
Ca	-0.035	0.098	0.063	1.007	87350	6.665	6.044	8.5 5.5
	0.037	0.191	0.228	0.698	87353	6.668	4.188	7.0 4.5
	0.172	0.364	0.536	0.120	87310	6.656	0.721	6.0
Sr	-0.035	0.098	0.063	1.007	87352	6.665	6.044	8.5 6.2
	0.037	0.191	0.228	0.698	87447	6.687	4.175	8.5 5.1
	0.172	0.364	0.536	0.120	87378	6.671	0.720	4.0
Ba	-0.035	0.098	0.063	1.007	87390	6.671	6.038	8.2 5.4
	0.037	0.191	0.228	0.698	87480	6.695	4.170	5.8 4.0
	0.172	0.364	0.536	0.120	87739	6.754	0.711	4.0 2.0

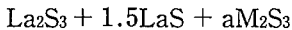
表2. $\text{La}_{1-x-y}\text{M}_y\text{S}_4$ (M = Ca, Sr, Ba) ($-0.111 \leq x \leq 0.172$; $0 \leq y \leq 0.364$) の物理量

x + y : 空格子数, 1 - 3x - y : 1 式量当りの電子数,

a : 格子定数, V : 体積, n : 単位体積当りの電子数,

Tc : 超伝導転移点

$\text{La}_{3-(-0.11)}\text{S}_4$ に M_2S_3 (M = Ca, Sr, Ba) をドーブした試料を作成した。合成にもちいた試料は次の比率で作成した。



$$(a = 0.1, 0.2, 0.4)$$

$$(M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})$$

$\text{La}_2\text{S}_3 + 1.5\text{LaS}$ を採用した理由は、

$\text{La}_2\text{S}_3 + 1.5\text{LaS}$ は $\text{La}_{3-(-0.11)}\text{S}_4$ を意味し、 $\text{La}_{3-x}\text{S}_4$ において $T_c = 8.5\text{K}$ を示した試料と同じ $x = -0.11$ であるからである。そこで、 $T_c = 8.5\text{k}$ を示した $x = -0.11$ に上記の割合で Ca_2S_3 , Sr_2S_3 , Ba_2S_3 を添加した試料を作成したわけである。

Ca_2S_3 , Sr_2S_3 , Ba_2S_3 をもちいたのは、Ca, Sr, Ba は空气中ですぐに酸化してしまい、直接 $\text{La}_{3-(-0.11)}\text{S}_4$ に注入することが難しいからである。 M_2S_3 を注入することは、La サイトの La を M で置き換えることではあるが、同時に S サイトの S の空格子を埋めていくことをも含んでいる。

表2 に $\text{La}_{3-x-y}\text{M}_y\text{S}_4$ の物理量を示す。x + y は 1 式量あたりの La の空格子の数、1 - 3x - y は 1 式量あたりの伝導電子の数である。

図4～6 に $\text{La}_{3-x-y}\text{M}_y\text{S}_4$ の X 線回折パターンを示す。M の量 (y の値) が大きくなるに従い β 型のピークが見えてくる。特に Ca 注入のものに多い。Ca, Ba を添加した試料の格子定数は $\text{La}_{3-x}\text{S}_4$ の格子定数と比べて、差が大きいことが起因していると思える。

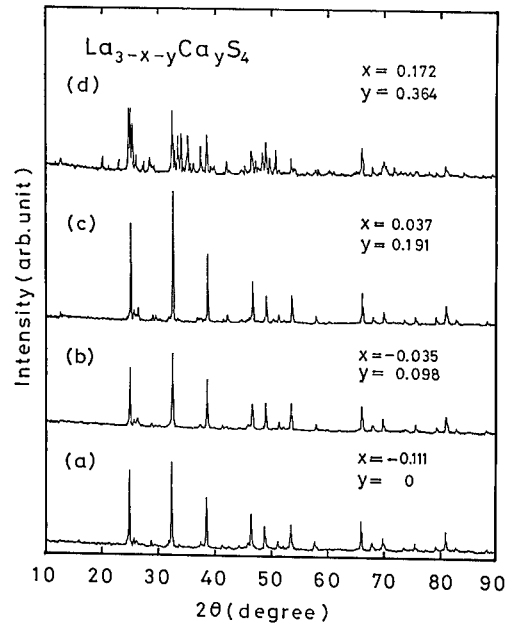


図4. $\text{La}_{1-x-y}\text{Ca}_y\text{S}_4$ ($-0.111 \leq x \leq 0.172$; $0 \leq y \leq 0.364$) の X 線回折パターン

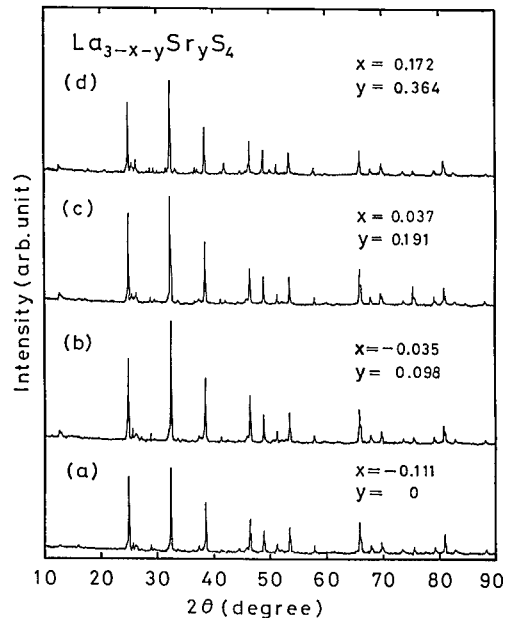


図5. $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{S}_4$ ($-0.111 \leq x \leq 0.172$; $0 \leq y \leq 0.364$) の X 線回折パターン

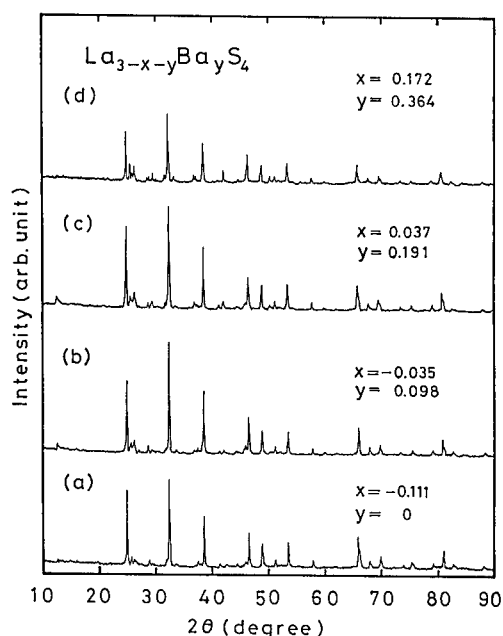


図6. $\text{La}_{1-x-y}\text{Ba}_y\text{S}_4$ ($-0.111 \leq x \leq 0.172; 0 \leq y \leq 0.364$) のX線回折パターン

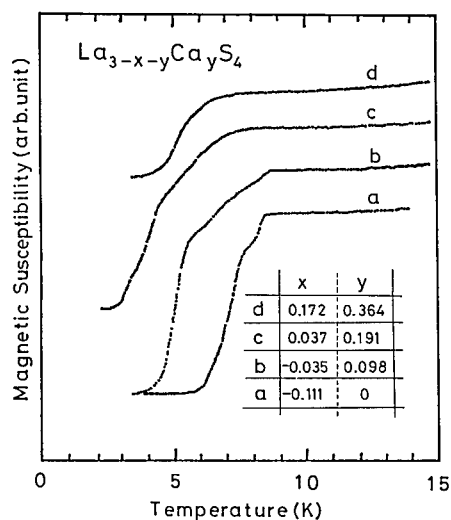


図7. $\text{La}_{1-x-y}\text{Ca}_y\text{S}_4$ ($-0.111 \leq x \leq 0.172; 0 \leq y \leq 0.364$) の磁化率の温度変化

図7～9に $\text{La}_{3-x-y}\text{M}_y\text{S}_4$ の磁化率の温度変化を示す。これらの T_c をグラフより求め、その値を表2に示す。

$x = -0.035, y = 0.098$ について見てみる。これらは、M をわずかに加えたものである。グラフから明かなように T_c が2点存

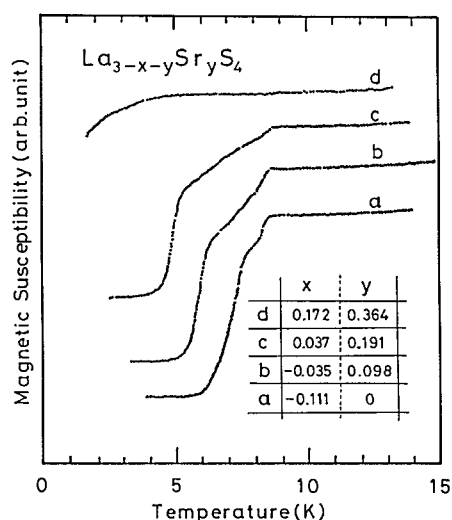


図8. $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{S}_4$ ($-0.111 \leq x \leq 0.172; 0 \leq y \leq 0.364$) の磁化率の温度変化

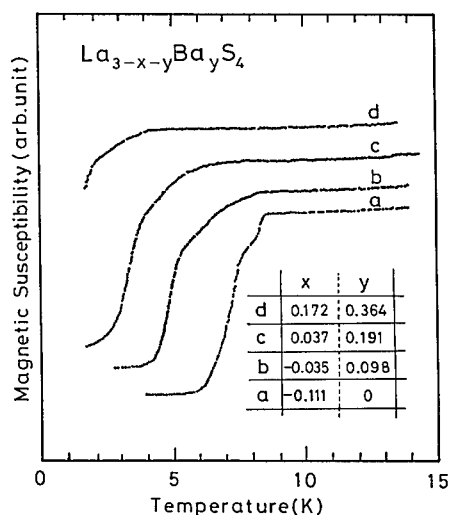


図9. $\text{La}_{1-x-y}\text{Ba}_y\text{S}_4$ ($-0.111 \leq x \leq 0.172; 0 \leq y \leq 0.364$) の磁化率の温度変化

在し (高い方の T_c を T_{c1} , 低い方の T_c を T_{c2} とする)、 $T_{c1} = 8.5\text{K}$ であるのに対し、Ca を注入のものは $T_{c2} = 5.5\text{K}$, Sr を注入のものは $T_{c2} = 6.2\text{K}$, Ba を注入したものは $T_{c2} = 5.4\text{K}$ を示している。何も注入しないものは $T_{c2} = 7.5\text{K}$ (この試料は $\text{La}_{3-x}\text{S}_4$ のときの試料とは異なり、M を注入した試料と同時に作成) と比べて低くなっている。このこ

とは、La サイトの La を少量の Ca, Sr, Ba で置き換えると、2 点ある Tc のうち Tc₁ は変化せず、Tc₂ が低温の方にシフトすることを表している。

さらに Ca, Sr, Ba を注入していくと Tc₁ の存在が不明になっていくことがグラフからも見て取れるが、これは S の添加も同時に増し、S サイトの S の空格子を S で埋めていくことになり、Tc₁ の方も消えていくものと考えられる。この傾向も Ca, Ba のほうが、大きな影響を受けている。

今回の報告は、物理学研究室の超伝導グループの数年にわたる研究の一部を、筆者が途中経過としてまとめたものであります。

これから卒業研究をめざす 2～3 年生を対象として記述しました。少しでも内容を理解し、当研究室に興味をもってくれば、筆者の目的は達したものだと思います。

文献

1. N.E.Topp. "Chemistry of the Rare-Earth Element", by Elsevier Publishing Company(1965)
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. J.G.Bednorz and K.A.Muller, Z. Phys.B 64 ,189(1986)
5. S.Saito, H.Nakamaru, "Chemical Designing and Processing of high Tc Superconductors", Report of Science Research on Priority Area Ministry of Education, Science and Culture, Japan, 87 (1993)
6. 賛見二、中丸久一、齋藤慎八郎, 日本物理学会 1995 年秋の分科会第 3 分冊 353 (1995)
7. 中丸久一、賛見二、二川桂一、長島広明、齋藤慎八郎, 日本物理学会第 51 回年会第 3 分冊 331(1996)