Hall coefficient and superconducting transition temperature in oxygen-intercalated La214 system under high pressure

高圧力下の過剰酸素 La214 系におけるホール係数と超伝導転移温度

Kazuhiro SOGA, and Shusuke YOMO

*Department of Electronic and Information Engineering, Hokkaido Tokai University,
Minamisawa, Minami-ku, Sapporo 005-8601, Japan, TEL:+81-11-571-5111,
FAX:+81-11-571-7879, e-mail:yomo@es.htokai.ac.jp*

Zu-Gang LI, and Pei-Herng HOR

*Department of Physics and Texas Center for Superconductivity at the University of Houston,
Houston, Texas, 77204-5932, U.S.A.*

Nobuo MÔRI

Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Roppongi, Tokyo, 106-8666, Japan

(Received 14, November 1998 Accepted 12, March 1999)

The superconducting transition temperature (T_c), and the Hall coefficient (R_H) at room temperature (RT) and 77K were measured under hydrostatic pressure up to 1.2 GPa for $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ system, where $\delta = 0.015\text{--}0.108$. Anomalous δ -dependence was observed in the R_H , which suggests a change in the electronic system. At 77K, there was little pressure effect in the R_H irrespective of δ -value. At RT, however, there was positive pressure dependence for the intermediate δ values between 0.060 and 0.080. The T_c of the 15K phase showed a negative pressure effect of -2 to -6 K/GPa. The T_c of the 32K phase, however, showed a large positive pressure effect of 7 to 16 K/GPa. The T_c of the 44K phase had a positive pressure effect.

Key words : high temperature superconductivity, La214, oxygen-intercalation, Hall coefficient, high pressure

I. INTRODUCTION

1986 年に La-Ba-Cu-O 系の酸化物高温超伝導体が J.G.Bednorz と K.A.Müller によって発見されて以来、¹ 様々な種類の超伝導物質が発見されており、また理論的研究がなされているが、未だに高温超伝導の発現機構ははっきりしていない。

$\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (La214) では $\delta=0$ で反強磁性絶縁体であるが、酸素を過剰に導入すると超伝導が出現する。このとき結晶内で過剰酸素のある相とない相とに相分離している。² 結晶構造から見た相分離と超伝導の性質から見た相分離では必ずしも一致していない領域がある。さらに $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系でも同様な超伝導から見た相分離が最近報告されている。これらは相分離の起源が電子系にあるということを強く示唆している。^{3,4}

室温の結晶構造から見ると 2 つの共存領域 (相分離領域) が存在し、 $\delta=0.005\text{--}0.050$ と $\delta=0.075\text{--}0.17$ では共存領域、 $\delta=0.050\text{--}0.075$ では単相となっている。試料

を 110℃ でアニールしたときの $\delta=0\text{--}0.12$ の常圧でのマイスナー効果と超伝導転移温度の測定はすでに報告されている。^{3,5} この結果から見た相分離の領域は 3 つある。 $\delta=0.005\text{--}0.050$ では絶縁体相と $T_c = 32\text{K}$ の超伝導相の相分離領域である。 $\delta=0.050\text{--}0.060$ では $T_c = 32\text{K}$ の単相である。 $\delta=0.06\text{--}0.085$ と $\delta=0.085\text{--}0.120$ では 15K 相と 32K 相に相分離した状態になる。特異な成分の $\delta=0.085$ のごく狭い領域で 15K 相の単相となる。³ この成分のところが、ヨードメトリーから求めたホール濃度 $p^* = 1/8 = 0.125$ に相当している。⁴

今回の研究は、La214 系の高圧力下におけるホール係数と電気抵抗を測定することで、 T_c の変化と系のキャリア数の関係を明らかにするのが目的である。

II. EXPERIMENTAL

過剰酸素を持つ La214 系について、高圧力下のホール係数、電気抵抗を測定するため、Fig. 1 の様に外径 8mm のテフロンセルの中に、ベークライトで作成した基板を

FIG.1. Teflon cell arrangement.

FIG. 2. Cryostat for high pressure experiments.

CuBe のプラグに垂直に固定し、電流方向が磁場の向きを含む面に垂直になるように試料を付ける。フロリナート #70 と #77 の 1 : 1 の混合液を圧力媒体とし、荷重一定の条件で冷却する。試料には端子部分に金スパッタリングをしたのち、金線を金ペーストでつけ、上下 2 端子を電流端子とし、電圧端子は測定量に応じて左右 2 端子または、片側の 2 端子を使用した。

試料は、過剰酸素を電気化学的な方法⁶で室温において導入した $\delta=0.015\sim0.108$ の範囲のものを用いる。

加圧は可変加圧方式のピストンシリンダー装置で 1.2GPa まで 0.1GPa から 0.3GPa ずつ測定、常圧のデータと比較する。磁場は 4 T で向きを水平な一方に固定し、加圧された試料を圧力発生装置ごと 280° の角度範囲で回転させ、ホール電圧を測定した。

ホール係数の測定は、室温と液体窒素温度の 2 点で測定した。磁場は 4T、電流は 10mA または 20mA である。電気抵抗は、液体ヘリウム温度から室温まで測定した。ホール係数 R_H は、ホール電圧 V_H 、電流 I 、磁場 B 、各試料の厚さ t としたとき

$$R_H = V_H \cdot t / (B \cdot I)$$

より求められる。ここで V_H は試料を回転させたときの電圧の変化を $\sin$ カーブでフィッティングさせたときの電圧の振幅値である。

FIG. 3. Hall coefficient as a function of δ . The "A" indicates ambient pressure experiments, and the "B" shows those extrapolated from the high pressure data to ambient pressure.

FIG. 4. Hall number p_H as a function of δ at room temperature. The meaning of “A” and “B” is described in Fig.3.

FIG. 5. The p_H as a function of δ at liquid nitrogen temperature. The meaning of “A” and “B” is described in Fig.3.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Hall coefficient and the Hall number

Figure 3 は常圧下のホール係数を過剰酸素量 δ の関数として表わしている。 R_H の逆数から得られる Cu イオン 1 個当たりのホール数 p_H は単純な電子構造の場合キャリア数の目安になる。

$$p_H = (V/N_{Cu}) \cdot (1/eR_H)$$

ここで V はユニットセルの大きさ、 N_{Cu} はユニットセル当たりの銅イオンの数である。Figure 4、5 にホール数 p_H の δ 依存性を示す。A は常圧の値、B は後述する Fig.6、7 で高压から常圧に外挿した値である。

La214 の常圧での p_H に関して、室温では Fig.4 のように、過剰酸素の量を $\delta = 0.015 \sim 0.07$ と増やして行くと p_H は増加する。 $\delta = 0.07$ 以上では逆に p_H は減少する。但し、 $\delta = 0.060$ では p_H の急激な落ち込みが見られる。この異常に関しては、この近辺の δ について詳細に検討する必要がある。

液体窒素温度では、過剰酸素の量を増やして行くと $\delta = 0.015 \sim 0.030$ で p_H が増加し、 $\delta = 0.030$ 以上ではほぼ一定となる。但し、 δ の大きな領域では A、B で食い違いに大きなところがあり、さらにその原因を調べる必要がある。室温と同様、 $\delta = 0.060$ では p_H の落ち込みが見られる。

FIG. 6. Pressure effect of p_H at room temperature.

FIG. 7. Pressure effect of p_H at liquid nitrogen temperature.

FIG. 8. Pressure coefficient p_H as a function of δ .

この p_H の δ 依存性は、 $(La_{1-x}Sr_x)CuO_4$ で見られる x の増加に伴い p_H が単調増加するもの⁶とは明らかに異なる。

La214 では、過剰酸素によるホール(hole)キャリアの供給のされ方が Sr を固溶した系と異なり、一部が局在化したホールとなっているように見える。これは供給されたホールが増加することで、電子構造が何らかの変化をしているものと思われる。可能性としては La214 系の相分離、ステージング、⁷ 面内の秩序の発生⁸ などに伴ったものが考えられる。

多くの酸化物高温超伝導体でホール濃度 $p^*=0.125$ 付近での異常が報告されている。しかし、Fig.4, 5 で $p^*=0.125$ に当たる $\delta=0.085$ 付近の異常の有無は明確ではない。一方、 $\delta=0.060$ は $p^*=0.097$ に相当するが⁸、このホール濃度における異常は他の酸化物高温超伝導体では報告されていないので、今後さらに検討する必要がある。

B. Pressure effect of the Hall number

Figure 6 は室温における p_H の圧力効果を示す。 $\delta < 0.050$ 、 $\delta > 0.090$ の範囲では、圧力を加えても p_H はあまり変化しない。中間領域の $0.060 < \delta < 0.080$ では圧力を加えて行くと p_H も増加する傾向にある。Figure 7 に Fig.6 同様、液体窒素温度での p_H のデータを示す。77K ではどの δ の領域でも p_H の圧力依存性は小さい。

室温と液体窒素温度での p_H の圧力依存性を δ の関数としてとったものが Fig.8 である。データはまだ粗いが室温では $\delta=0.060 \sim 0.080$ の p_H の圧力依存性が液体窒素温度と比較して大きいのがわかる。

$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ の場合、⁹ 圧力を加えてもホール係数に変化はなく一定である。我々の La214 では室温の $\delta=0.060 \sim 0.080$ で圧力による p_H の増加が見られた。しかし、実験上の都合でこの δ の範囲について圧力は 0.6 GPa までしか測定していないため、より高圧側の p_H の推移は今後検討する必要がある。

C. Pressure dependence of superconducting transition temperature

酸化物高温超伝導体の超伝導転移温度 T_c に関しては一般に、 T_c に関しての最適濃度付近で圧力効果が小さく、最適濃度でないものの圧力効果は大きい。またホール係数の圧力による変化は 10%/GPa 前後である。ところが $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 系では Sr 濃度に関わらず、加圧による T_c の変化は大きいホール係数の圧力による変化はほとんどない。¹⁰

今回、La214 の T_c の電気抵抗の測定を行い、Fig.9 の様に電気抵抗の常伝導部分と超伝導への移行部分をそれぞれ

FIG. 9. An example of resistance measurement. The T_c was determined as described in the text.

FIG. 10. Pressure dependence of the T_c of $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ for various values of δ .

れを直線で近似し、その交点を超伝導の開始点(オンセット)とし T_c にとった。

Figure 10はFig.9の様に求めた T_c を圧力の関数として示したグラフである。またFig.11に T_c の圧力依存性を δ の関数として示す。15K相が現れるのは $\delta=0.060\sim 0.12$ までマイスナー効果で確認されており、³ 我々の電気抵抗の実験でもその一部を確認することが出来た。

圧力効果では 32K 相はプラスを示し、全体として $\delta=0.080$ に向かって大きくなる傾向がある。15K相はマイナスの圧力効果を示し、44K相はプラスを示すが、共にデータが少ないため δ 依存性はまだ明らかではない。

圧力を加えることで T_c が高くなるのは、結晶構造上、頂点にある酸素原子の存在が重要で、二次元面にあるCu原子とO原子の距離が近づく程 T_c は高くなる傾向もあることが知られている。^{2,11}

過剰酸素 La_{214} 系の交流帯磁率 χ_a の温度変化からマイスナー体積を見積もると、圧力を加えることにより各相の割合も変化する事が報告されている。² 我々の電気抵抗の結果では、 $\delta=0.060$ 付近で44K相が増え、見かけ上圧力により T_c が動いたように見えるが、はっきりとは判断できない。

La_{214} の δ の値は結晶内全体の酸素の量であって、実際には過剰酸素のある部分とない部分に相分離する。² この過剰酸素の分布の仕方により T_c にいくつかの相が現れることが考えられる。試料に圧力を加えて行くと T_c が32K相で増加し、15K相で減少する。これは超伝導を起こす相互作用の変化以外に、32K相と15K相の割合の変

FIG. 11. Pressure coefficient of T_c as a function of δ .

化が原因である可能性もある。この場合、圧力を加えることで結晶内の相分離の状況になんらかの変化が生じたと思われる。今後さらに相の割合の変化も含めて検討が必要である。

IV. CONCLUSION

過剰酸素量 δ の量を増やして行くと、始めホール数 p_H は単調増加の傾向を示すが、ある δ からは増加しなくなる。これは一部のキャリアが局在化しているためと考えられる。

p_H に関して、室温、液体窒素温度共に、他の酸化物高温超伝導体の T_c に関して報告されているホール濃度 $p^*=0.125$ 付近での異常は判然としなかった。 $\delta=0.060$ での p_H の減少の原因は今後検討する必要がある。超伝導転移温度 T_c の圧力依存性では 32 K 相にホール濃度 $p^*=0.125$ 付近でかなり大きなプラスの圧力効果がある。15 K 相、44 K 相に関しては今後さらに検討する必要がある。

本研究において高圧力装置を使った実験は、東京大学物性研究所の共同利用によるものである。

REFERENCES

- ¹ J. G. Bednorz and K. A. Müller : Z. Phys. B, **64**, 189 (1986)
- ² R. J. Birgeneau, R. J. Christianson, Y. Endoh, M. A. Kastner, Y. S. Lee, G. Shirane, B. O. Wells,

- and K. Yamada : Phys. B, **237**, 84 (1997)
- ³ P. H. Hor, H. H. Feng, Z. G. Li, J. F. Dicarolo, S. Bhavaraju and A. J. Jacobson : J. Phys. Chem. Solids, **57**, 1601 (1996) ; Z. G. Li, H. H. Feng, Z. Y. Yang, A. Hamed, S. T. Ting and P. H. Hor : Phys. Rev. Lett., **77**, 5413 (1996)
- ⁴ Z. G. Li, H. H. Feng, Z. Y. Yang, A. Hamed, S. T. Ting and P. H. Hor : Phys. Rev. Lett., **77**, 5413 (1996)
- ⁵ H. H. Feng, Z. G. Li, P. H. Hor, S. Bhavaraju, J. F. Dicarolo, and A. J. Jacobson : Phys. Rev. B, **51**, 16499 (1995)
- ⁶ S. Yomo, M. Kawakami, H. H. Feng, Z. G. Li, P. H. Hor and N. Môri : Jpn. Oct. ISS'96. (1996)
- ⁷ S. Yomo, C. Murayama, H. Takahashi, N. Môri, K. Kishio, K. Kitazawa and K. Fueki : Jpn. J. Appl. Phys., **26**, 603 (1987)
- ⁸ X. Xiong, P. Wochner, S. C. Moss, Y. Cao, K. Koga, and M. Fujita : Phys. Rev. Lett., **76**, 2997 (1996)
- ⁹ H. Takagi, T. Ido, S. Ishibashi, M. Uota, S. Uchida, and Y. Tokura : Phys. Rev. B, **40**, 2254 (1989)
- ¹¹ C. Murayama : Solid State Physics, **27**, 713 (1992) ; N. Môri, H. Takahashi, C. Murayama, S. Yomo, H. Kaneko : Solid State Physics, **25**, 390 (1990) ; N. Koshizumi : The Review of High Pressure Science and Technology, **2**, 193 (1993)
- ¹⁰ C. Murayama, N. Môri, H. Takahashi, S. Yomo, H. Takagi, S. Uchida and Y. Tokura : Nature, **339**, 293 (1989)
- ¹² B. Lorenz, P. H. Hor : Unpublished

Presented at '98 SAS Intelligent Symposium