

Co, Zn 元素对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的 不同的掺杂效应*

何 振 辉

(中国科学技术大学物理系)

陈祖耀 张 酣

(中国科学技术大学应用化学系)

张 其 瑞¹⁾

(中国科学技术大学物理系)

1988年4月26日收到

对单相掺杂样品 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3-x\text{Co}_x\text{O}_y$ ($x = 0.00, 0.025, 0.05, 0.075, 0.10, 0.125, 0.15, 0.20, 0.25, 0.275, 0.30, 0.325, 0.35, 0.375, 0.40$) 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3-x\text{Zn}_x\text{O}_y$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30$) 作了室温下的晶体结构, 正常态时电阻-温度关系, 以及低温下的 Hall 系数的测量, 随着杂质含量的增加发现: 1) 掺 Co 样品显示出一从正交到四方的连续的结构转变, 而掺 Zn 样品只有在较大的 Zn 含量时才开始出现此结构转变的趋势; 2) 掺 Co 样品呈现出金属-半导体转变, 但所有被测的单相掺 Zn 样品则呈现出金属性行为; 3) 掺 Co 样品的空穴载流子浓度单调下降, 而掺 Zn 样品的则在 $x = 0.15$ 处出现一极大值. 用局域化的能带图象以及受主杂质的概念对实验现象作了解释, 并对各种可能的拆对机制作了讨论.

一、引 言

在 Y-Ba-Cu-O 系统中, 对高温超导电性负责的相已由中子衍射确定为正交的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ^[1], 并证实, 在这种结构的 Ba-O 层之间, 氧空位沿一方向作有序排列. 基于这种结构的能带计算结果表明^[2]: 在 Fermi 面附近, 存在着很强的二维及一维能带特征, 这些起源于 Cu-O 面及 Cu-O 链的低维能带特性, 被认为对高温超导电性起重要的作用. 实验上, Hall 系数测量结果表明载流子属空穴型^[3,4], 这可以认为是由 $\text{Cu}_1\text{-O}_1\text{-O}_2$ 的 π 键态的近满带结构所致. 另外, 用具有强局域磁矩的稀土元素来取代 Y, 对样品的超导电性只有微小的影响, 但是, 由氧缺陷诱导的^[5]或通过用 La 部分地取代 Ba 而引入的^[6] Cu-O 链上的氧空位分布无序, 会强烈地抑制超导电性. 这充分地显示了此低维结

* 国家自然科学基金及博士点基金部分资助的课题.

1) 中国高等科学技术中心(世界实验室)凝聚态与辐射物理分中心.

构的重要性。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中的 3d 元素掺杂同样会由于 Cu 原子被替代而对低维的导电通道造成损害。一些研究小组已报道了他们在 3d 元素掺杂方面的结果,其中包括对如掺杂诱导无序、氧空位以及选择替代等因素可能产生的影响作了探讨^[7-9],但仍未获得确切的结论。Gang Xian 等人^[10]在 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.9}\text{M}_{0.1})_3\text{O}_{6+y}$ 系列样品中,发现 T_c 与 3d 元素的原子磁矩间存在着强烈的关联(其中, $M = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 和 Zn),但非磁性元素 Zn 的掺杂仍使 T_c 剧降。Gang Xiao 等人认为,由于 Zn 离子比 Cu 离子拥有更多的 d 电子,故这些 d 电子不断地填充反键态,造成 Fermi 面的态密度下降,从而引起 T_c 的下降。这种图象意味着空穴型载流子浓度应随掺 Zn 量增高而单调下降至零。为了弄清掺杂系统中,特别是掺 Zn 系统与其他磁性 3d 元素掺杂的系统中,超导电性被破坏的原因,研究这些系统的电子态与其晶体结构是很有必要的。本文中报道 Co_xZn 掺杂对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的晶体结构、超导电性、输运性质及能带结构的影响。这两种元素的掺杂呈现出几乎完全不同的效应。这些相互关联的效应可用局域化能带图象以及受主杂质概念给予自洽的解释。

二、样品的制备与实验方法

样品用固相反应法制备,把按化学计量配比的 Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO 粉末分别与杂质原料 Co_2O_3 , ZnO 粉末混合,充分研磨,压片,并在 930°C 通氧气氛下烧结 24 h,然后把样品缓冷至 400°C ,并在氧气氛下保温 24 h,再使样品随炉冷却。

粉末 X 射线衍射在室温下进行,使用配有 $\text{Cu}(K_\alpha)$ 靶的 Rigaku 衍射仪。电阻测量使用标准四引线方法。Hall 效应测量在超导磁场下进行,测量时样品的温度为 100 K,温漂小于 0.02 K。对掺 Co 样品,测量电流密度约为 0.2 A/cm^2 ,对掺 Zn 样品和纯样品,测量电流密度为 2 A/cm^2 。电压数据通过 181 数字电压表读得。样品的典型尺寸为 $1.0 \times 5.0 \times 14 \text{ mm}^3$ 。

样品密度 (D_{ex}) 通过测量样品的重量 (W) 和表观体积 (V) 而得到: $D_{\text{ex}} = W/V$ 。由于样品中存在着大量的空隙,且其紧密程度因样品而异,故样品占有的真实体积与测量体积不同。作者定义样品的真实密度: $D_{\text{真实}} = \frac{M_{\text{晶胞}}}{V_{\text{晶胞}} N_A}$ (其中, $M_{\text{晶胞}}$, $V_{\text{晶胞}}$ 分别为晶胞的摩尔质量和晶胞体积, N_A 为阿伏伽德罗常数)。并以此参量来修正由于空隙不同所带来的载流子浓度的误差: $n_c = \bar{n} \frac{D_{\text{真实}}}{D_{\text{ex}}}$ ($\bar{n}$ 为实验测得的载流子浓度)。忽略晶胞体积随 x 的变化,选择纯样品中的晶胞体积 $V_{\text{晶胞}} = 172.51 \text{ \AA}^3$,得 $D_{\text{真实}} = 6.41 \text{ g/cm}^3$ 。

三、实验结果

粉末 X 射线衍射图显示出,除 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{O}_y$ 以及 Zn 含量更大的样品外,其他样品都具有属 1-2-3 相的单相性。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.4$) 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$ ($0 \leq$

$x \leq 0.3$) 系统的晶格参数分别由表 1 和表 2 给出. 可见, 对某一特定样品, 其晶格参数 a, b, c 都系统地偏离了其真实值, 如果比较晶胞体积随 x 的变化, 此偏差变得更为明显, 这是由于衍射角的系统偏离而引起的. 但晶格参数 a, b 的相对变化值 $(b-a)/a$ 不受由衍射角偏离所造成的系统误差的影响. 从表 1 中的 $(b-a)/a$ 值可清楚地看到, 对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ 系统, $(b-a)/a$ 值随 Co 含量的增加而单调下降(图 3(a)), 结构上发生一从正交相到四方相的连续转变, 这种转变与氧空位分布的有序度相关联^[7]. 对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$ 系统, 当 $x \leq 0.15$ 时, $(b-a)/a$ 值几乎不变, 但随着 x 的进一步增加而减小.

表 1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ 系统各物理参量

x	a	b	$c(\text{\AA})$	$(b-a)/a$	$V(\text{\AA}^3)$	$T_c(\text{K})$	$R_H(10^{-9}\text{m}^3/\text{C})$	$n(10^{21}/\text{cm}^3)$	$D_{ex}(\text{g}/\text{cm}^3)$	$n_c(10^{21}/\text{cm}^3)$
0.00	3.813	3.882	11.656	0.018	172.51	91.9	1.84	3.40	4.86	4.46
0.025	3.824	3.889	11.678	0.017	173.67	90.3	4.06	1.54	4.08	2.42
0.05*	3.826	3.876	11.665	0.013	172.78	86.1	4.22	1.48	4.07	2.33
0.05	3.833	3.872	11.651	0.010	172.92	84.0	—	—	—	—
0.075	3.853	3.882	11.669	0.008	174.51	77.0	—	—	—	—
0.10	3.850	3.870	11.665	0.005	174.70	70.0	5.79	1.08	4.04	1.71
0.125	3.851	3.858	11.677	0.002	173.49	64.3	8.41	0.734	4.83	0.986
0.15	3.861	3.864	11.685	0.001	174.33	58.9	—	—	—	—
0.20	3.860	3.862	11.668	0.001	173.94	50.2	13.70	0.456	3.80	0.770
0.25	3.862	3.868	11.669	0.002	174.31	39.3	15.96	0.392	4.28	0.586
0.275	3.860	3.862	11.662	0.001	173.85	31.0	13.96	0.448	5.17	0.566
0.30	3.871	3.878	11.655	0.002	174.96	23.2	12.70	0.492	5.36	0.589
0.325	3.873	3.884	11.671	0.003	175.56	~7.0	15.55	0.402	5.33	0.483
0.35	3.868	3.870	11.646	0.001	174.33	<0	22.22	0.281	5.19	0.347
0.375	3.879	3.879	11.669	0.000	175.58	<0	24.62	0.254	5.15	0.316
0.40	3.869	3.869	11.640	0.000	174.24	<0	—	—	—	—

* 代表不同的样品.

表 2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$ 系统各物理参量

x	a	b	$c(\text{\AA})$	$(b-a)/a$	$V(\text{\AA}^3)$	$T_c(\text{K})$	$R_H(10^{-9}\text{m}^3/\text{C})$	$n(10^{21}/\text{cm}^3)$	$D_{ex}(\text{g}/\text{cm}^3)$	$n_c(10^{21}/\text{cm}^3)$
0.00	3.813	3.882	11.656	0.018	172.51	91.9	1.84	3.40	4.86	4.46
0.025	3.809	3.882	11.653	0.019	172.31	82.8	1.76	3.55	4.34	5.24
0.05	3.805	3.876	11.626	0.019	171.46	74.7	1.23	5.08	4.93	6.61
0.075	3.815	3.888	11.663	0.019	172.99	64.9	1.27	4.92	4.95	6.37
0.10	3.816	3.884	11.644	0.018	172.58	57.6	—	—	—	—
0.15	3.816	3.887	11.666	0.019	173.04	56.0	1.14	5.49	5.02	7.01
0.20	3.818	3.885	11.651	0.018	172.82	56.5	1.15	5.45	5.09	6.86
0.30	3.825	3.885	11.644	0.016	173.03	47.6	1.51	4.14	5.12	5.17

已在 150 K 作归一化的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ 的电阻-温度关系 $R(T)$ 由图 1(a) 给出, 可见, 此系统随着 x 的增大而发生了一金属-半导体转变, 超导转变中点温度 T_c 随 x 单调下降. 从表 1 可见, 当样品变为完整的四方相时, 超导电性消失. $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$ 的 $R(T)$ 曲线由图 1(b) 给出, 可见, 所有样品都显示出金属性行为, 而 T_c 基本上随 x

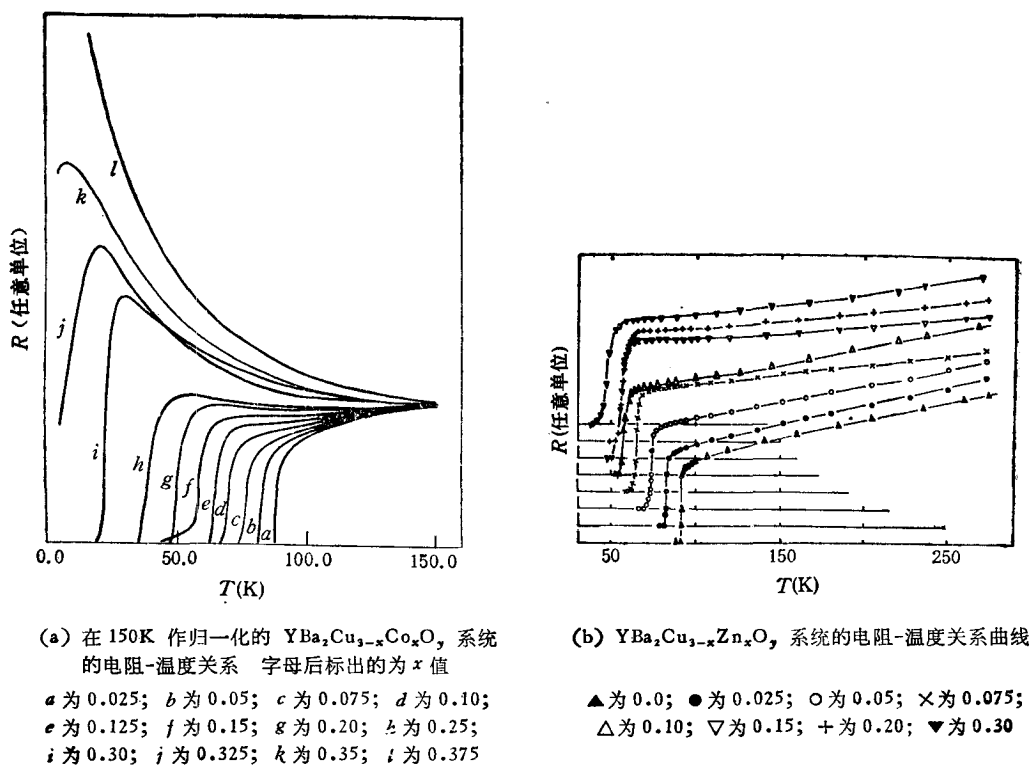
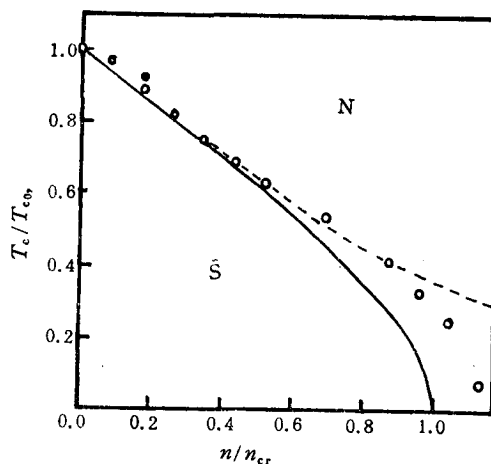


图 1

单调下降。它们的 T_c 值分别由表 1 和表 2 给出。如果把 Cu—O 键看作为超导体, 则掺 Co 样品的 $dT_c/dn|_{n=0}$ 为 4.5 K/at% Co, 掺 Zn 样品的则为 7 K/at% Zn, 显然, 后者比前者大。

图 2 给出了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_7$ 系统的约化转变温度 T_c/T_{c0} 与约化杂质浓度 n/n_{cr} 之间的关系, 实线给出 Abrikosov-Gorkov 理论(以下简称 A-G 理论)曲线。(在这里, 选择 n_{cr} 为 0.29, 使 $\frac{d(T_c/T_{c0})}{d(n/n_{cr})}|_{n=0}$ 值与 A-G 理论值一致。)低 Co 含量区的两个点 ($x=0.025, 0.05$) 的偏离可归因于成份不均匀而造成的。高 Co 含量区的实验点偏离于理论曲线, 这在 3d 元素掺杂的常规超导金属或合金中也观察到^[11], 其偏离如虚线所示。Keller 等人^[12]用晶场效应解释了这种现象。但在有限的 n/n_{cr} 下, 晶场效应不会使 T_c/T_{c0} 值剧降至零。

图 2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_7$ 系统的约化超导转变温度 T_c/T_{c0} 与约化杂质浓度 n/n_{cr} 之间的关系

直至 5.5 T 的测量表明, 外场磁感应强度 (B) 与 Hall 电压 (V_H) 间基本上保持正

比关系: $V_{Hl} = R_H B_l I / d$ (其中 I, d 分别为测量电流强度和样品厚度). 对包括不同场强下测量所得到的 Hall 系数求平均, 并以公式 $\bar{n} = (\bar{R}_H q)^{-1}$ 导出其平均载流子浓度, 并以第二节所述方法得到修正后的载流子浓度 n_c , 其值分别列于表 1 和表 2.

图 3 (a), (b) 分别给出了 $YBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$ 和 $YBa_2Cu_{3-x}Zn_xO_y$ 系统的 $n_c(x)$ 关系. 可见, 对掺 Co 样品, 当 $x < 0.125$ 时, 空穴载流子浓度随 x 急剧下降, 而在 $x \geq 0.125$ 时, 下降缓慢. 注意, 金属-半导体转变就发生在此成份区的附近 ($x \approx 0.125$). 而且, 图 3 (a) 给出的掺 Co 样品的 $(b-a)/a$ 值随 x 的变化规律与 n_c 随 x 的变化规律惊人地一致, 但 T_c 并不正比于 n_c . 对掺 Zn 样品, $n_c(x)$ 呈现出非单调的关系, 在 $x \approx 0.15$ 时, n_c 出现一极大值, 而且, 所有被测掺杂样品的 n_c 值都比纯样品的 n_c 值高.

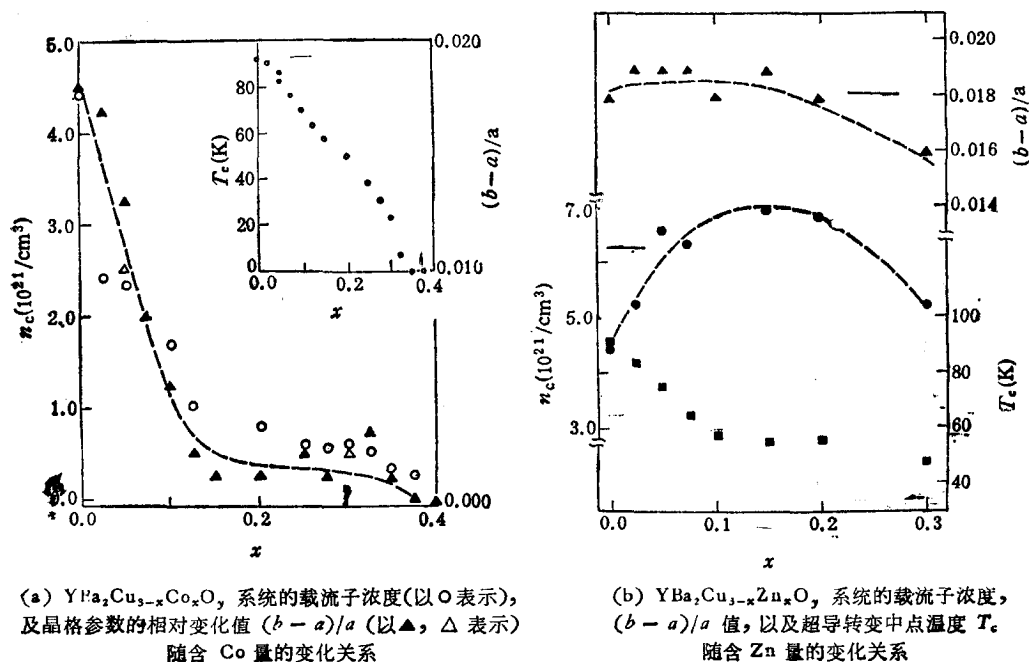


图 3

四、讨 论

比较上述实验结果, 可以发现掺 Co 系统与掺 Zn 系统有着如下差别:

1. 结构上, 掺 Co 样品能在较大的组份范围内形成单相结构, 但掺 Zn 样品只能在较小的组份范围内形成单相结构.
2. 掺 Co 样品的 $T_c(x)$ 关系定性上与 A-G 理论相符, 但掺 Zn 样品则很大地偏离 A-G 理论.
3. 掺 Zn 样品的 $dT_c/dn|_{n=0}$ 值比掺 Co 样品的大.
4. 掺 Co 样品随 x 显示出金属-半导体转变, 而掺 Zn 单相样品都显示出金属性行为.
5. 掺 Co 样品的 $n_c(x)$ 随 x 单调下降, 但掺 Zn 样品的 n_c 则存在着一极大值.

第 1 点差别可以这样解释:由于 Co 离子可以以混合价态形式存在,这与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中的 Cu 离子相似,但 Zn 离子具有非常稳定的二价,这就导致了掺 Co 样品较掺 Zn 样品易于形成稳定的 1-2-3 相结构。第 2 点差别可通过 Co 离子具有固有磁矩,而 Zn 离子没有作说明。对第 4, 5 点,作者用局域化的能带图象和受主杂质概念给予解释。

由于 Co 离子的外层比 Cu 离子有更少的 3d 电子,而 Zn 离子则比 Cu 离子有更多的 3d 电子,所以,如果按照金属合金中的刚带模型, d 电子填充导带的结果使近导带顶的 Fermi 能级 (E_F) 应随掺 Co 量而降低,随掺 Zn 量而升高。这样,空穴载流子浓度应随掺 Co 量而增加,随掺 Zn 量而降低。但实验事实正好相反,这说明, 1) 能带结构随掺杂发生了变化,刚带模型不再适用; 2) Fermi 能级向相反的方向位移。

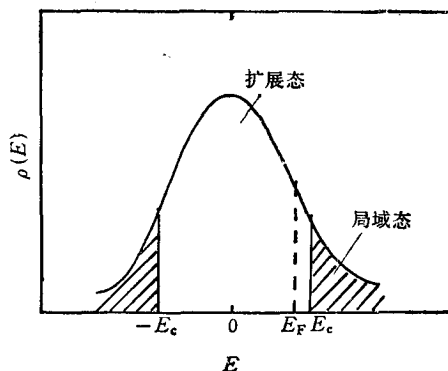


图 4 考虑局域化效应后的简化能带图

因为在二维系统中,极小的无序就可以造成局域态,又因为 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 材料具有低维的能带结构,并由它们对导电负责,故其能带图简化如图 4 所示,迁移率边 E_c 。把扩展态与局域态分开, E_F 处于扩展态中,当系统无序度升高时, $|E_c|$ 值变小,扩展态收缩而变窄,即 E_c 接近 E_F , 使 n_c 下降。另一方面,由于化学式上 Co 离子 (Co^{3+}) 比 Cu 离子 (Cu^{2+}) 有更高的氧化价态,而 Zn 离子 (Zn^{2+}) 则有更低的氧化价态,因而,可以把 Co 离子(氧含量不变时)或 Co-O 络合体看作施主杂质,而把 Zn 离子(氧含量不变时)或 Zn-O 络合体看作受主杂质(氧离子 O^{2-} 本身可以看作受主杂质)。

对掺 Co 样品,氧含量随 Co 含量的增高而增高^[9],则 Co 离子与 Cu 离子在价态上的差异所造成的施主效应应得到一定的补偿,故可以认为 E_F 随 Co 含量基本不动。(即使不能达到完全的补偿, E_F 随掺杂量应是上升的。)这样,随着 Co 含量的增加, $(b-a)/a$ 值趋于零,即无序度增加, E_c 移近于 E_F , 能带的局域化效应使载流子浓度剧烈地降低。但只要 Co 含量小于某一临界值 x_c (这里约为 0.125), E_c 仍在 E_F 之上,即 E_F 仍处于扩展态之中,从而样品仍显示出金属性行为。当 x 大于 x_c 时,局域化效应使 E_F 处于 E_c 之上,即 E_F 落在局域态范围之内,这时,则出现一个从金属到半导体的转变,它与电子-电子间的相互作用相关联。图 3 (a) 所示的在 $x > 0.125$ 时有限的空穴载流子浓度可能是由于热激活所产生。

对掺 Zn 样品,当 $x > 0.15$ 时,情况与掺 Co 的情况相似, n_c 的下降是由局域化效应所致。当 $x \leq 0.15$ 时,由于晶格参量基本上不变,局域化效应也不大 ($(b-a)/a$ 值几乎不变),能带结构将不会变, E_c 不动。所以, n_c 的增大主要是由于 E_F 的降低而造成的。由于在 $x \leq 0.15$ 时,氧含量随掺 Zn 量基本不变^[9],故 Zn^{2+} 可看作受主杂质,则 E_F 随掺 Zn 量增加而降低。这就解释了第 5 点。实验中,掺杂后的 n_c 比掺杂前的 n_c 高,说明虽然掺 Zn 使 E_F 与 E_c 都有不同程度的下降,但 E_F 始终小于 E_c (如图 4),即 E_F 始终处于扩展态中,所以,所有掺 Zn 样品在正常态都呈现出金属性行为。这就解释

了第4点。

局域化效应还可以解释第三节所提到的在掺 Co 样品中,有限的 n/n_{cr} 使 T_c/T_{c0} 剧降至零这一现象。Maekawa 等人^[13]在考虑二维无序系统中,Cooper 对上电子-电子间的相互作用后,计算所得结果表明,超导电性与局域化相竞争(文献[13]中的图5),我们上述的现象与该数值结果相符。

但对掺 Zn 样品,从图3(b)可见,当 $x \leq 0.15$ 时, T_c 急剧地下降而 $(b-a)/a$ 值几乎不变,当 $x \geq 0.15$ 时, T_c 下降缓慢而 $(b-a)/a$ 值开始减小。如果 $(b-a)/a$ 值确实可以作为该系统导电通道中无序度的量度,那么, T_c 的下降就不太可能是由于无序系统的局域化效应^[13]而造成。Maple^[14]在总结常规金属合金超导体的掺杂效应后认为,如果非磁杂质使电子对间的库仑排斥增强,则削弱电子-声子相互作用,也会使 T_c 陡急地下降。理论上, Maekawa 等人^[15]认为,当 Cooper 对不具有 s 对称分量时,由于空间对称性的破缺,非磁杂质与磁性杂质一样,起着拆对的作用。因此,掺 Zn 样品中 T_c 随掺杂而降低就很可能由上述最后两种效应造成的。所不同的是,在氧化物超导体中,超导电子对不一定是由电子-声子相互作用而形成的 Cooper 对。

五、结 论

3d 元素掺杂会产生不同程度的局域化效应,并使载流子浓度降低。掺 Co 样品中,磁拆对效应及局域化效应是 T_c 降低的主要原因;而在掺 Zn 样品中,库仑排斥所造成的弱拆对效应 Cooper 对空间对称性破缺而造成的拆对效应可能是 T_c 下降的主要原因。

- [1] M. A. Beno, L. Suderholm, D. W. Gapone II, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang and J. D. Grace, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1987), 57.
- [2] S. Massidda, Jiejun Yu and A. J. Freeman, *Phys. Lett.*, **A122**(1987), 198.
- [3] Z. Z. Wang, J. Clayhold, N. P. Ong, J. M. Tarascon, L. H. Greene, W. T. McKinnon and G. W. Hull, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 7222.
- [4] Zhao Yong, Zhang Qirui, Kuan Weiyan, Xia Jiansheng, He Zhenhui, Sun Shifang, Chen Zuyao, Qian Yitai and Pan Guoqiang, *Solid State Commun.*, **64**(1987), 885.
- [5] E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, M. Ishii, T. Tanaka and K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(1987), PPL1156.
- [6] C. U. Segre, B. Dabrowski, D. G. Hinks, K. Zhang, J. D. Jorgensen, M. A. Beno and Ivan K. Schuller, "Oxygen Ordering and Superconductivity in La $(\text{Ba}_{2-x}\text{La}_x)\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ " (preprint).
- [7] Y. Maeno, J. Nojima, Y. Aoki, M. Kato, K. Hoshino, A. Minami and T. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(1987), PPL774.
- [8] J. M. Tarascon, L. H. Greene, P. Barbonx, W. R. McKinnon, G. W. Hull, T. P. Orlando, K. A. Delin, S. Foner and E. J. McNiff, Jr, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 8393.
- [9] L. H. Greene, J. M. Tarascon, P. Barbonx, P. F. Miceli and G. W. Hull, B251 The International Conference on High- T Superconductors and Materials and Mechanism of Superconductivity, Feb. 29-March 4(1988), Interlaken, Switzerland.
- [10] Gang Xiao, F. H. Streitz, A. Gavrin, Y. W. Du and C. L. Chien, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 8782.
- [11] G. Boato, G. Gallinaro and C. Rizzoto, *Phys. Rev.*, **148**(1966), 353.
- [12] J. Keller, P. Fulde, *J. Low. Temp. Phys.*, **4**(1971), 289.
- [13] S. Maekawa and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **51**(1982), 1380.
- [14] M. B. Maple, *Appl. Phys.*, **9**(1976), 179.
- [15] S. Maekawa, Y. Isawa and H. Ebisawa, "Effects of Magnetic and Non-Magnetic Impurities on Anisotropic Singlet Superconductors" (Submitted to *Jpn. J. Appl. Phys.*).

THE DIFFERENCE OF DOPING EFFECTS BETWEEN $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ AND $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$

HE ZHEN-HUI

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei)

CHEN ZU-YAO ZHANG HAN

(Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei)

ZHANG QI-RUI

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

The measurements of X-ray diffraction, d.c. resistance versus temperature and Hall coefficients at low temperature have been performed for $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_y$ systems. ($x = 0.00, 0.025, 0.05, 0.075, 0.10, 0.125, 0.15, 0.20, 0.25, 0.275, 0.30, 0.325, 0.35, 0.375, 0.40$ for $M = \text{Co}$; $x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30$ for $M = \text{Zn}$) The crystallographic data show that an orthorhombic-tetragonal phase transition takes place as Co content increases, while the crystal structure exhibit drastic changes with Zn content. The measurement of resistances indicates that a metal-semiconductor transition occurs at certain x for Co dopant but not found for Zn dopant. The hole carrier concentration reduces with Co content monotonously but varies nonmonotonously with Zn content, giving a maximum at about $x = 0.15$. The concepts of localization and acceptor are used to explain these phenomena. The suppression of T_c for both systems is discussed with various possible suppression mechanisms.