

Zn 取代 Cu 抑制 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 超导电性的机理研究*

赵 勇 诸葛向彬

浙江大学物理系, 杭州 310027

何业冶

中国科学院低温技术实验中心, 北京 100080

1992年3月12日收到

通过精心制备样品,系统地研究分析 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-y}$ 体系的超导转变、电阻率、热电势、晶体结构,以及氧含量等随 Zn 浓度变化的规律. 并指出, Zn 取代 Cu 导致 CuO 面上 Cu 的数目减少,载流子浓度下降;正是以 Zn 杂质为中心的 normal core 及随之产生的渗流性破坏抑制了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-y}$ 的超导电性;以 Zn 杂质散射为基础的渗流超导电性模型与实验结果一致.

PACC: 7410;7430;7470N

一、引 言

CuO 面是高 T_c 氧化物超导体中的超导电子运动的通道^[1-3], Cu 位的元素取代效应引起了人们极大的兴趣. 在 123 相化合物的 Cu 取代效应研究中^[4-9], Zn 对 Cu 的取代格外引人注目,其主要原因可以归纳为:第一, Zn 取代 Cu 并不引起晶体结构的明显改变,特别是不引起正交—四方相变^[1,4,8],从而可以排除晶体结构对有关物理性质的影响;第二, Zn^{2+} 作为无磁性的离子进入晶格后,对超导电性的抑制明显地强于某些磁性离子,如 Fe^{3+} , Co^{3+} 等^[1,4,8-11];第三, Zn 若占据在 CuO 面上,就可能直接影响超导电性的机理^[1,12].

Shaked 等人^[12]和 Maeda 等人^[13]精确地确定了: Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 都占据在 Cu(2) 位上(即 CuO 面上的 Cu 位),而不是早期报道^[14]的 Cu(1) 位. 迄今为止,关于 Zn 取代 Cu 导致 T_c 下降的机理主要有三种解释:能带填充机理^[1]、载流子过饱和机理^[15]和电子局域化机理^[16]. 尽管不同观点都有其实验依据,但却很难解释日益增多的实验现象. 例如,根据能带填充观点, Zn 取代 Cu 应导致载流子浓度的明显下降;而实验上并未观察到这种明显下降^[17]. 实际上,由于高 T_c 超导体中的空穴载流子并不在 Cu 位上,而处于 d^9L 杂化轨道上 (L 代表一个空穴),并具有 O 的 2p 特性,基于 $d_{x^2-y^2}$ 轨道填充的机理不能解释实验现象. 最近,赵勇等人^[3]利用共掺杂的方法研究了 Zn 取代 Cu 导致 T_c 下降的机理,发现在 Zn 取

* 霍英东青年教师基金、国家自然科学基金和浙江自然科学基金资助的课题.

代 Cu 的系统中,无论是增加载流子或者是减少载流子都不能使 T_c 得以恢复,从而间接地证明能带填充和载流子过饱和都不可能是导致 T_c 下降的真正原因. 局域化效应导致 T_c 下降是目前受到较多认可的观点,但也缺乏令人信服实验依据.

本文通过精确地测量和系统地分析 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-y}$ 体系的正常态电子输运性质,晶体结构,氧含量和超导电性等随 Zn 浓度的变化规律,对 T_c 抑制的机理进行了再研究. 从 Cu 的氧化态及载流子浓度的研究结果中发现, Zn 取代 Cu 并不导致 Cu 的氧化态的变化. 这表明 Zn 并不参与 Cu 的 $d_{x^2-y^2}$ 与 O 的 2p 杂化轨道,从而对能带填充的机理^[18] 以有力的反驳;此外,由于 Cu(2) 原子数目的减少,导致载流子浓度的下降,这又直接否定了载流子过饱和的观点. 通过半定量的分析,作者又发现 Zn 作为杂质对载流子有较大的散射截面,导致在 CuO 面上存在半径为两倍 Cu—O 键长的非超导区;这提示我们从二维渗流超导电性的途径来分析 T_c 的抑制机理.

二、实验方法

用固相反应方法制备了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-y}$ 系列样品,组分分别为 $x=0, 0.03, 0.06, 0.10, 0.12, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35$ 和 0.40 . 所用原料为分析纯 $\text{Y}_2\text{O}_3, \text{BaCO}_3, \text{CuO}$ 和 ZnO . 经充分研磨后置于马福炉中 920°C 预烧 20 h;再研磨后,置于 930°C 空气中继续反应 120 h,且每隔 30 h 取出,进行一次中间研磨,以保证反应的充分和样品均匀性. 此后,经压片成型,在纯氧气氛中经 930°C 20 h 烧结;降温至 500°C ,保温 60 h,最后按 $50^\circ\text{C}/1\text{h}$ 的速率冷却到室温. 这样制备的样品尽管反应充分,经扫描电子显微镜分析,其晶粒度、空洞丰度仍有明显差异,样品密度介于 4.92 至 5.46 g/cm^3 之间, Zn 含量高的样品的致密度低. 为了消除这种差别,将烧结成块的样品粉碎后再烧结,两次重复上述的烧结过程后,样品的密度明显趋于一致,介于 5.50 — 5.65 g/cm^3 之间.

经 X 射线衍射分析,不同组分的样品均具有较好的单相性. Zn 含量较高的样品通常难以形成单相,但经上述的长时间反应和多次研磨后均成为单相,固溶度得以提高.

氧含量分析采用碘滴定法^[19],并与热重分析的结果进行了比较. 用标准四引线方法测量样品的电阻-温度关系. 在氧含量分析和电阻率测量中,每个数据均取从同一大块样品切下的三块样品的平均值,以消除可能存在的不均匀性. 交流磁化率测量为通常的互感法;热电势测量采用了微分法和积分法,两种方法得到的结果基本一致.

三、实验结果

1. 晶体结构与氧含量

$\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-y}$ 体系的晶体参数与组分的关系如图 1 所示. 与中子衍射得到的结果相似^[12], Zn 取代 Cu 并未引起晶格参数的明显改变,特别是正交扭曲程度几乎没有变化. 这是 Zn 取代 Cu(2) 而非 Cu(1) 的标志之一.

氧含量的测量结果如图 2 所示. 尽管不同组分的样品在相同的氧压下处理了相当长的时间,但氧含量仍随 Zn 浓度的增加而下降. 这是由于 Zn 具有 2+ 价,而 Cu(2) 的平均价态高于 2+ 价,体系维持电中性必然导致氧含量的变化.

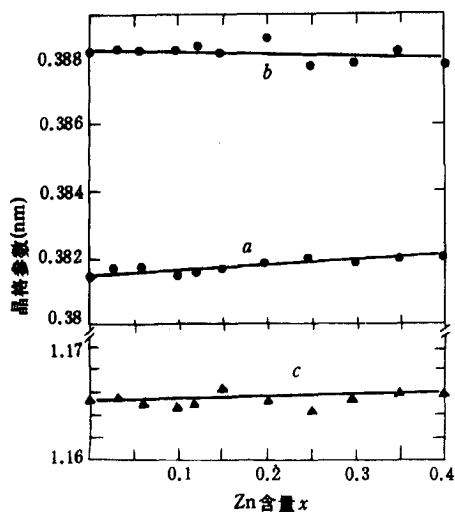


图1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-y}$ 体系的晶格参数与组分 x 的关系

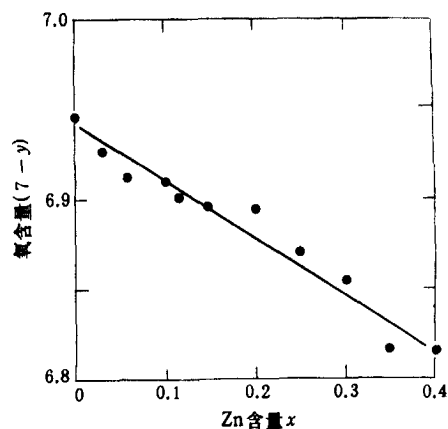


图2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-y}$ 体系的氧含量与组分 x 的关系

2. 电阻率与热电势

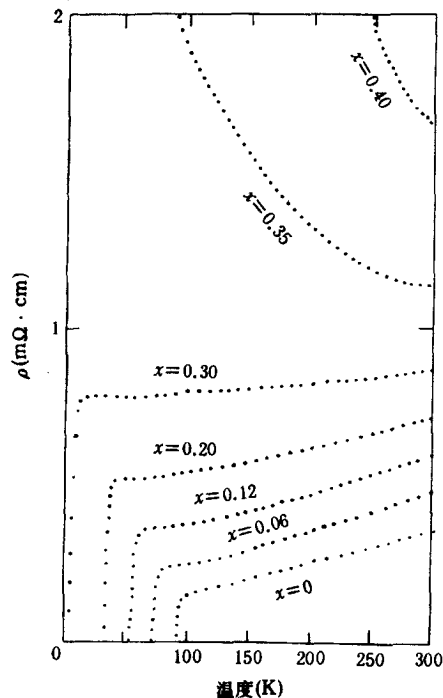


图3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-y}$ 体系的电阻率 ρ -温度 T 关系

由图3可知,样品随着 Zn 浓度的增大而电阻率逐渐增大,这与通常在 Cu(1)位进行取代的结果定性一致^[4]. 然而,Zn 取代 Cu(2)的体系表现出3个特征:电阻率随温度的变化在 $0 \leq x \leq 0.3$ 的较宽组分范围内呈金属性,电阻率对温度的导数 $\alpha = (d\rho/dT)|_{T=300\text{K}}$ 随 x 的变化在 $x \leq 0.12$ 时呈线性增加的趋势,电阻率随代替浓度的变化是比较缓慢的. 最近在单晶中也观察到了类似的 α - x 关系^[20]. 这种反常的变化显示出 Zn 取代 Cu(2)对电子输运性质的影响本质上不同于3+价金属离子对 Cu(1)的影响.

图5表明:不同组分的样品的热电势率在200 K 以上均随温度线性变化. 与改变氧含量的结果相比^[21],样品的热电势对 Zn 浓度($x \leq 0.3$ 时)的变化不甚敏感. 由于热电势对 Fermi 面附近电子结构的变化十分敏感,据此,作者推测,Zn 取代 Cu 对电子结构的影响不显著.

复杂系统中的电子输运性质受多种因素的影响,但其主导行为由某些电导较大的电子通道决定. 由于 CuO 面上的电导比沿 c 轴方向上的电导要大得多,上述电子输运行为主要是 CuO 面的电子输运行为.

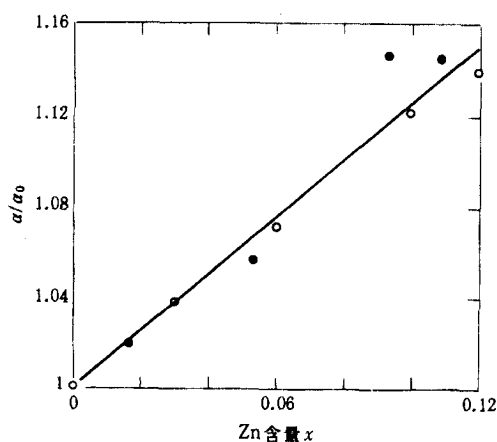


图4 电阻率对温度的导数 $\alpha = (d\rho/dT)|_{T=300\text{K}}$ 与组分 x 的关系 α_0 为 $x=0$ 时的 α 值; ● 为单晶样品的结果^[20]; ○ 为本实验结果

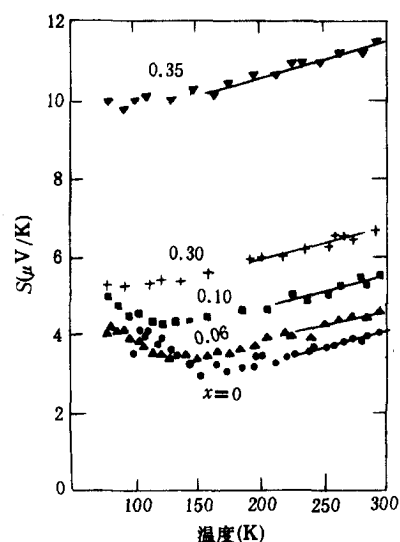


图5 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-y}$ 体系中典型样品的热电势与温度的关系

3. 超导电性

电阻率(图3)和交流磁化率(图6)的测量结果表明:随着 Zn 含量的增加,样品的超导临界温度迅速下降,超导抗磁有效体积明显减小,但超导转变宽度变化不大。这也表明样品的均匀性较好。在 $0.3 < x < 0.35$ 的 Zn 浓度范围内,体系发生了由超导体到半导体(或绝缘体)的相变,由此可以得出如图7所示的温度 T_c -组分 x 相图。

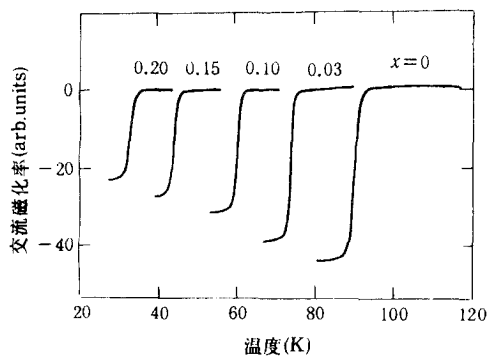


图6 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-y}$ 体系的交流磁化率随温度的变化

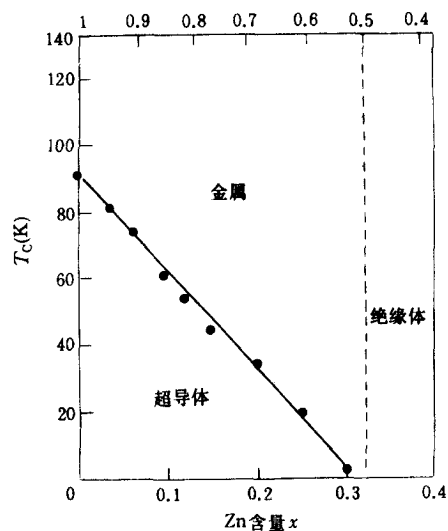


图7 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-y}$ 体系的温度 T_c -组分 x 的相图(P 为(4)式中的 CuO 面超导区覆盖率)

四、分析与讨论

1. Cu 的氧化态与载流子浓度

$\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-y}$ 中 Cu 的氧化态与载流子浓度之间有密切的关系^[22]. 尽管空穴实际存在于 Cu 与 O 的杂化轨道 d^9L 上, 并具有 O 的 2p 特性, 但表观上与 Cu 的形式氧化态相当. 即 $[\text{Cu}-\text{O}]^p$ 表观上等价于 $\text{Cu}^{+2+p}\text{O}^{-2}$. 这正是化学法^[19]和热重法分析氧含量的依据. 此外, 该体系中的空穴有局域和非局域化之分, 利用文献^[22]给出并已被广泛接受^[2,23]的方法, 我们可以把这两种载流子的浓度区分开来. 结果如图8所示: 随着 Zn 浓度的增加, Cu(2) 的形式价态并没有明显的变化. 这一点与核磁共振的实验结果^[24]及我们曾用 XPS 方法得到的结果^[25]一致.

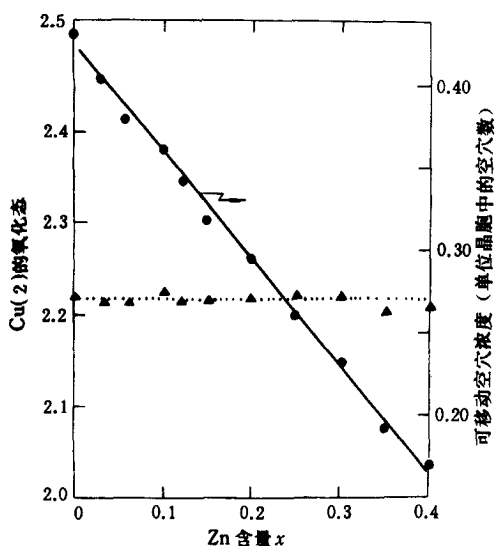


图8 Cu(2)的氧化态和可移动空穴浓度随 Zn 含量 x 的变化

Zn 取代 Cu(2) 虽然未改变其氧化态, 却使 Cu(2) 的数目减少, 从而导致可移动空穴浓度下降(图8), 这与最近单晶样品 Hall 测量的结果在定性上是一致的^[20], 而与早期多晶样品 Hall 测量结果相佐. 作者认为, 由于 Zn 在 CuO 面上的固溶度与反应时间密切相关, 只有采取一定的步骤, 并长时间反应, 方可使样品物理性能一致. 样品不均匀可能是早期 Hall 效应测量结果出现偏差的主要原因.

与 Zn 取代 Cu(2) 正好相反, $3+$ 价离子 (Al^{3+} , Co^{3+} 等) 取代 Cu(1) 导致载流子浓度下降的真正原因是 Cu(2) 的氧化态下降, 而 Cu(2) 数目不变. 因此, 两种取代体系在电子输运性质上会有明显的区别.

2. 电子输运性质与杂质散射截面

理论分析^[26]及实验结果^[4]都表明, 当元素取代或氧含量改变导致了 Cu 的氧化态改变或 Fermi 能级的移动, 不仅样品的载流子浓度下降, 其电阻率对温度的依赖性也会随之减弱. 在本实验中, 尽管随着 Zn 浓度的增加, 载流子浓度下降, 但电阻率对温度的变化率 $\alpha = (d\rho/dT)|_{T=300\text{K}}$ 却是增大的 (当 $x \leq 0.12$ 时). 这一反常预示着产生电阻的机理有所不同. 图9给出剩余电阻率与 Zn 浓度的关系. 在相当宽的 Zn 浓度范围内, 剩余电阻率与 x 之间遵从 Mattiessen 规则, 这说明 Zn 在体系中实际上是孤立杂质散射中心, 剩余电阻率的增大应是 Zn 杂质的散射所致. 因此, Zn 浓度的变化对电阻率的温度依赖性影响不大, 这是直至 $x = 0.3$ 时仍保持金属型电阻温度关系的原因.

图4所示的 α/α_0-x 关系表明, α 在低浓度下也随着 x 增加而增大. 这说明 Zn 杂质的散射截面较大, 引起了有效导电体积减小. 我们可以利用 α 随 x 的变化来估算散射截面. 为此考虑一个简单的模型. 设 Cu-O 面上由 Zn 占据的非导电(或高电阻)区半径为 r_1 , 在低

浓度 x 下, 对于由图10所示的 Cu-O 面, 其导电体积将减小一个因子 $(1-f_1)$, f_1 可表达成

$$f_1 = \pi x r_1^2 / (2ab), \quad (1)$$

其中 a, b 为晶胞参数, 由图1可以合理地取 $a = 0.3818 \text{ nm}$, $b = 0.3881 \text{ nm}$. (1)式的推导中忽略了 Zn 正好占据在 CuO 面边缘或占据相邻 Cu 位的情况, 这对低浓度取代是合理的.

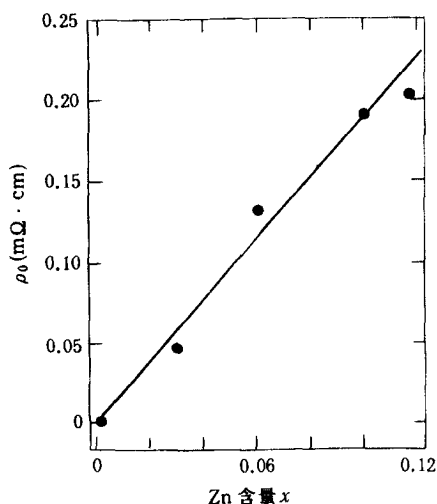


图9 剩余电阻率 ρ_0 与 Zn 含量 x 的关系

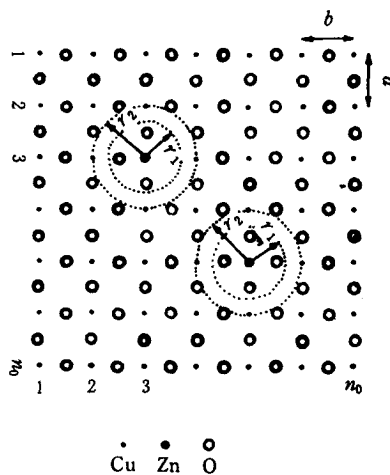


图10 由 $n_0 \times n_0$ 个 Cu(2) 原子构成的 CuO 面示意图 ($n_0 \rightarrow \infty$) Zn 取代 Cu(2) 造成半径为 r_1 的散射截面和半径为 r_2 的正常芯

未取代前的体系电阻率为 $\rho(0) = \rho_0 + \rho_1(T)$, 其中 ρ_0 为剩余电阻率, $\rho_1(T)$ 为声子散射电阻率. 当 Zn 浓度为 x 时, 由于 Zn 的掺入仅仅增加 ρ_0 , 而不改变电子结构 (即不影响声子对电子的散射), $\rho_1(T)$ 应保持不变. 再考虑到导电体积减小引起的表观电阻率增加一个 $(1-f_1)^{-1}$ 因子后, 可以得到

$$\rho(x) = (\rho_0(x) + \rho_1(T)) / (1 - f_1). \quad (2)$$

对于点杂质, 即 $r_1 \ll ab$, $f_1 \rightarrow 0$, 这时低杂质浓度不会引起电阻率温度依赖性的改变; 但当 r_1 与 $\sqrt{ab}$ 可比时, 低杂质浓度也会导致 α 增大. 由此可以估算散射截面半径为

$$r_1 \simeq (2\beta ab / \pi)^{1/2}, \quad (3)$$

其中 $\beta = [1 - \alpha_0 / \alpha(x)] / x$, $\alpha(x) = [d\rho(x) / dT]_{T=300 \text{ K}}$, 而 $\alpha_0 = \alpha(0)$. 计算中 β 可近似取图4中的斜率, 并由此得到散射横截面半径为 0.34 nm .

Chien 等人^[20]利用二维系统中 S 波散射公式, 和单晶样品的剩余电阻率随杂质浓度的变化关系, 推算出 Zn 在 CuO 面上的散射横截面半径 $r_1 \simeq 0.21 \text{ nm}$. 这与我们从 α - x 关系得到的结果相近. 而本文的结果更接近于多晶系统的实际状况.

由于 Zn 取代 Cu(2) 不影响电子结构, 加之热电势不受表观体积的影响; 在低浓度下, 热电势随温度的变化规律应不受 Zn 杂质的影响. 本实验的结果支持这一推论.

3. CuO 面上的渗流超导电性

由于 Zn 造成的散射横截面半径 r_1 (在 0.21 — 0.34 nm 之间) 明显大于 CuO 面上 Cu—O 间的键长 0.194 nm ^[27], Zn 影响的区域将扩展到次近邻的 4 个 Cu—O 轨道 (如图10

所示),因此,由 Zn 造成的正常芯将包括8个 Cu—O 键,这等价于半径为两倍 Cu—O 键长的区域,即 $r_2 \simeq \sqrt{ab}$. 从而使得 CuO 面上的超导区域随 Zn 浓度增加而迅速减小. 当 Zn 浓度为 x 时,其造成的正常区占整个 CuO 面的比率为 $f_2 = \pi x r_2^2 / 2ab \simeq \pi x / 2$, 其中仍假定 Zn 原子在 CuO 面上是高度分散的. 随着 Zn 浓度增大,正常区越来越多,而超导区面积逐渐减少,超导通道将按渗流的方式被破坏. 如果设 P 为超导区所占的比率,则

$$P = 1 - f_2 \simeq 1 - \pi x / 2. \quad (4)$$

根据二维系统的渗流理论^[28],渗流阈值为 $P_c = 0.5$. 这等价于 Zn 浓度的临界值 $x_c = 0.318$. 显然,这与本实验以及其它研究组^[9]反复观察到在 $x = 0.3$ 附近发生超导体-绝缘体(或半导体)相变是符合的. 如果把 T_c - x 关系(图7)利用(4)式转换成 T_c - P 关系,其结果与渗流理论预言的结果^[29]一致.

上述渗流图象的合理性还可以从 T_c 与电阻率的依赖关系中得以体现. 根据理论分析,二维系统的渗流超导临界温度 T_c 与其面电阻 R 之间满足如下关系^[30]:

$$T_c / T_{c0} = (1 + R / R_0)^{-1}, \quad (5)$$

其中 R_0 对于给定的渗流系统是一个常数, T_{c0} 是相应的大块超导体的超导临界温度. 由于 CuO 面的面电阻 R 与体系的体电阻率之间满足 $R = 2\rho / c$, 其中 c 是晶胞参数. 根据图1, c 轴基本上不随 x 变化,因此可以将(5)式改写成

$$T_{c0} / T_c = 1 + \rho(x) / \rho(0), \quad (6)$$

即 ρ 与 T_c 的倒数呈线性关系. 利用室温下的电阻率值,图11给出 $100/T_c$ 与 $\rho(x)/\rho(0)$ 之间的关系. 无论是本实验的结果,还是取自单晶样品的结果均很好地符合线性关系. 这也进一步表明了渗流解释的合理性.

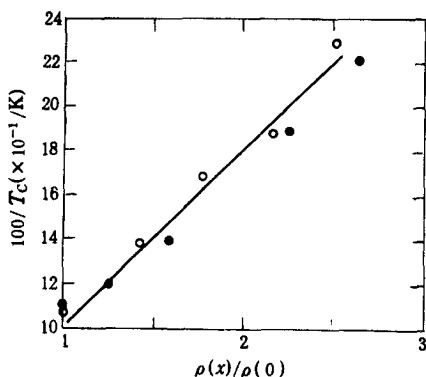


图11 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-y}$ 体系中 T_c^{-1} 与 $\rho(x)/\rho(0)$ 的关系 ○为本实验;
●为文献[20]给出的单晶样品结果

从本文的结果中可以看出: Zn 取代 Cu 直接破坏了 CuO 面的完整性,造成杂质散射,这将在一定程度上导致电子局域化效应的增强. 而电阻率增加不显著,特别是当 $x < 0.3$ 时,电阻-温度关系一直呈金属性,又表明电子局域化效应并不显著. T_c 的急剧下降不可能主要由电子局域化效应所致. 实际上,由于 Zn 造成的散射截面如此之大,在微观上(1 nm 的数量级)将 CuO 平面分割成复连通超导区和正常颗粒的集合,其超导电性服从渗流规律是可以理解的.

正常区面积的增大,可以解释为交流磁化率测量中抗磁信号下降现象. 大量的超导-正常界面的出现将导致超导序参数出现空间梯度,从而产生拆对效应,

可以推断,在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-y}$ 体系中, T_c 下降会伴随着能隙减小. Loram 等人^[17]的比热实验支持这个推论. 总之,我们的研究结果表明, T_c 的急剧下降与 Zn 造成的大散射截面密切相关.

五、结 论

1. 在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-y}$ 体系中, Zn 取代 Cu 不改变 CuO 面上 Cu 的氧化态, 因而其电子结构不变.
2. Zn 取代 Cu 减少了 CuO 面上的 Cu 数目, 致使载流子浓度下降.
3. Zn 取代 Cu 在 CuO 面上形成杂质散射中心, 散射横截面的半径明显大于 CuO 面上 Cu—O 键长.
4. Zn 对 T_c 的抑制服从渗流规律.

感谢张酣博士的有益讨论.

- [1] G. Xiao, M. Z. Cieplak, A. Gavrin, F. H. Streitz, A. Bakhshai and C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988), 1446.
- [2] Y. Zhao, H. K. Liu and S. X. Dou, *Physica C*, **179**(1991), 207.
- [3] Y. Zhao, H. K. Liu, J. R. Li, G. Yang and S. X. Dou, *Physica C*, **185—189**(1991), 753.
- [4] J. M. Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene and G. W. Hull, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 7458.
- [5] J. Clayhold, S. Hagen Z. Z. Wang and N. P. Ong, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 777.
- [6] C. Lin, Z. X. Liu and J. Lan, *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 2554.
- [7] H. Zhang, Y. Zhao, X. Y. Zhou and Q. R. Zhang, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 2253.
- [8] 赵勇、张酣、张涛、张其瑞, 物理学报, **38**(1989), 607.
- [9] K. Westerhold, H. J. Wuller, H. Bach and P. Stauche, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 11680.
- [10] C. Tome-Rosa, G. Jakob, M. Maul, A. Walkenhorst, M. Schmitt, P. Wagner, P. Przyslupski and H. Adrian, *Physica C*, **171**(1990), 231.
- [11] Y. Xu, R. L. Sabatini, A. R. Moodenbaugh, Y. Zhu, S. G. Shyu, M. Suenaga, K. W. Dennis and R. W. McCallum, *Physica C*, **169**(1990), 205.
- [12] H. Shaked, J. Faber Jr, B. W. Veal, R. L. Hitterman and A. P. Paulikas, *Solid State Commun.*, **75** (1990), 445.
- [13] H. Maeda, A. Koizumi, N. Bamba, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, H. Asano, K. Shimizu, H. Moriwaki, H. Maruyuma, Y. Kuroda and H. Yamazaki, *Physica*, **C157**(1990), 483.
- [14] T. Kajitani, K. Kasuba, M. Kikuchi, Y. Syono and M. Hirabayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), L345.
- [15] M. W. Shafer, T. Pennery, B. L. Olson, R. L. Greene and R. H. Koch, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 2914.
- [16] V. Radhakrishnan, C. K. Subramaniam, V. Sankaranarayanan, G. V. Subba Rao and R. Srinivasan, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 6850.
- [17] J. W. Loram, K. A. Mirza and P. F. Freeman, *Physica C*, **171**(1990), 243.
- [18] N. Nucker, J. Fink, J. C. Fuggle, P. J. Durham and W. M. Temmerman, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 5158.
- [19] A. I. Nazzal, V. Y. Lee, E. M. Engler, R. D. Jacpwitz, Y. Tokura and J. B. Torrance, *Physica C*, **153—155**(1988), 1367.
- [20] T. R. Chien, Z. Z. Wang, N. P. Ong, *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991), 2088.
- [21] 阮耀钟、胡学龙、李立平、赵勇、潘国强、陈祖耀、张其瑞, 物理学报, **37**(1988), 1560; *Chin. Phys.* **9**(1989), 1015.
- [22] Y. Tokura, J. B. Torrance, T. C. Huang and A. I. Nazzal, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 7156.
- [23] T. Wada, Y. Taegashi, A. Ichinise, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 2341.

- [24] H. Alloul, P. Mendels, H. Casalta, J. F. Marucco and J. Arabski, *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991), 3140.
- [25] Y. Zhao, H. Zhang and Q. R. Zhang, *Physica C*, **162—164**(1989), 47.
- [26] D. Y. Xing and M. Liu, *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 3744.
- [27] R. J. Cava, A. W. Hewat, E. A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K. M. Babe, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr. and L. W. Rupp, Jr., *Physica C*, **165**(1990), 419.
- [28] M. F. Sykes, J. W. Essam, *J. Math. Phys.*, **5**(1964)1117.
- [29] S. Kirkpatrick, in "*Inhomogeneous Superconductor-1979*", Edited by D. U. Gubser, T. L. Francavilla, J. R. Leibowitz and S. A. Wolf (New York AIP, 1980), p. 79.
- [30] R. B. Patton, D. Strond and W. Lamb, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **24**(1979), 356.

MECHANISM OF T_c DEPRESSION INDUCED BY Zn SUBSTITUTION FOR Cu IN $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ SYSTEM

ZHAO YONG ZUGE XIANG-BIN

Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027

HE YE-YE

Cryogenic Laboratory, Academia Sinica, Beijing 100080

(Received 12 March 1992)

ABSTRACT

The mechanism of T_c suppression induced by Zn substitution for Cu in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ system has been studied with respect to its electronic transport properties in normal state, superconducting critical temperature, crystal structure, oxygen stoichiometry and so forth. The results show that Zn ion acts as impurity scattering centre, leading to the increase in the resistivity as well as to the anomalous changes of the resistance-temperature relation. In addition, Zn substitution for Cu reduces the carrier concentration due to the reduction of the number of Cu other than the oxidation state in CuO planes, which precludes the band-filling and carrier-over-saturation models for explaining the mechanism of T_c suppression. Semi-quantitative results reveal that each Zn ion present a scattering cross section with a radius larger than the average Cu—O bond length of the CuO planes. This means that a non-superconducting core may appear around each Zn ion. As a result, the superconducting path in CuO plane will be destroyed gradually as a percolation process. The percolation threshold observed experimentally is consistent with the theoretical calculation. We believe that the emergence of the normal core together with the consequent percolation is the reason why T_c is suppressed so rapidly by Zn substitution for Cu.

PACC: 7410;7430;7470N