

$\text{YBa}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{O}_z$ 体系的 Co, Zn 共同掺杂效应*

许祝安 方明虎 赵 勇 张其瑞

浙江大学物理系, 杭州, 310027

张仕勇 王明华

浙江大学化学系, 杭州, 310027

程香爱 沙 健

中国科学技术大学物理系, 合肥, 230026

胡 素 辉

中国科学院上海冶金研究所, 上海, 200050

1990 年 7 月 30 日收到

本文报道通过对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{O}_z$ ($0 \leq x, y \leq 0.1$) 体系晶体结构、氧含量、正常态电阻-温度关系、Hall 效应以及超导临界温度等的综合测量, 发现随着 Co 和 Zn 含量的增加, 体系经历了从正交结构的超导金属向四方结构的非超导半导体的转变, 超导临界温度 T_c 和载流子浓度 n_h 均迅速下降。Co 和 Zn 的同时掺杂效应不是两者分别掺杂效应的简单叠加, 而是存在着强烈的相关性。实验结果表明, Cu-O 链与 Cu-O 平面之间的相互耦合对体系的电子输运性质和超导电性有着重大影响。还对载流子特性以及 T_c 与 n_h 之间的关系作了初步探讨。

PACC: 7410; 7130; 6170T

一、引 言

在探索 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 高温超导电性机理的实验研究中, 元素替代效应研究已得到了许多有价值的实验规律。例如, 人们发现 Y, Ba 和 Cu 位的元素部分替代(或称掺杂)能象改变氧含量一样引起载流子(空穴型)浓度和超导临界温度的变化, 存在一个使 T_c 值最大的最佳载流子密度^[1-3]。Tokura 等人^[4]认为由掺杂或改变氧含量所引进的空穴包含 BaO 层的局域空穴和 Cu-O 平面的可迁移空穴两部分, 只有后者才能输运电流, 并能由 Hall 效应测量得到。他们通过大量样品的实验研究结果提出一个能定性区分局域空穴

* 国家自然科学基金资助的课题。

和 Cu-O 平面可迁移空穴的方法,从而可以用碘滴定技术测量 [Cu-O] 电荷数 p^+ 和氧含量后^[6],计算出每个 Cu-O 平面的平均空穴数 p_{bh} , T_c 由 p_{bh} 而不是 p^+ 来决定. Tokura 等人的工作引起了人们的极大兴趣^[2,5,7]. Hall 效应测量表明, p_{bh} 在一定范围内能较好地标度有效载流子密度^[2,5,7].

通过对 Cu 位的元素替代效应研究已发现, $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Ni}, \text{Zn}$ 等)中 +3 价离子如 $\text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$ 等在低掺杂量时对 Cu(1) 具有择优替代性,氧含量增加, $x \approx 0.1$ 左右即引起晶体结构的正交-四方相变和金属-半导体转变, T_c 随之下降^[8-12], 载流子浓度 n_{h} 也随 x 增大而迅速减少^[10,11]. +2 价离子 Zn^{2+} 则择优替代 Cu(2), 在 $x \leq 0.3$ 范围内,氧含量和晶格常数变化较小,晶体结构保持正交相,但很少的 Zn 含量即引起 T_c 迅速下降^[10,13-17], 在稍高于 T_c 的温度时由 Hall 效应测量得到的载流子密度随 Zn 含量增加先有微弱上升而后缓慢下降,总的变化较小^[2,10,16]. 当 $x > 0.3$ 后才发生金属-半导体转变,超导电性也完全消失^[15,17]. 故人们认为 Cu-O 平面比 Cu-O 链对高温超导电性的作用更为直接,更为基本,而 Cu-O 链只起“载流子库”的作用,只是它也能显著影响 Cu-O 平面的空穴浓度^[12,18,19]. 这与 Cu-O 平面的空穴浓度 p_{bh} 决定 T_c 的观点比较一致. 但是 Cu-O 链和 Cu-O 平面在其中的作用是否就这么分明,以及 T_c 是否唯一地决定于 Cu-O 平面的空穴数 p_{bh} 仍值得商榷^[13,14,20]. 有关 Cu-O 链和 Cu-O 平面之间的相互作用以及它对载流子特性和超导电性的影响问题,仍需作进一步的实验研究.

本文报道利用 Co 和 Zn 分别对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中 Cu(1) 和 Cu(2) 位的择优替代性,作 Cu(1) 和 Cu(2) 的同时替代效应研究. 通过测量 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{O}_z$ 体系的晶体结构、氧含量、正常态电子输运性质和超导电性随掺杂量的变化,观察 Cu-O 链与 Cu-O 平面之间的相互耦合对电子输运性质和超导电性的影响. 实验结果发现, Co 和 Zn 同时掺杂效应不是 Co 和 Zn 分别掺杂效应的简单叠加,而是存在着相互关联,表明 Cu-O 链和 Cu-O 平面之间的相互耦合对超导电性和电子结构有着重大影响. 还探讨了 T_c 与载流子浓度之间的关系.

二、实验方法

采用固相反应法制备 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{O}_z$ ($0 \leq x, y \leq 0.1$) 系列样品. 所有样品均在相同条件下制成. 把按化学计量比的 Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO , Co_2O_3 , ZnO 粉末(均为分析纯)混合,充分研磨后在 900°C 空气中烧结 24 h, 取出重新研磨、压片,再于 930°C 空气中烧结 24 h, 并在 600°C 温度下保温数小时后随炉冷却至室温.

使用配有 CuK_α 靶的 Rigaku 衍射仪对样品进行室温粉末 X 射线衍射. 采用标准的直流四引线方法测量电阻,互感法测量交流磁化率,由两者判定超导临界温度. Hall 效应测量在超导磁体中进行,测量时温飘小于 0.02 K . 采用碘滴定的方法测量氧含量.

三、结果与讨论

$\text{YBa}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{O}_z$ ($0 \leq x, y \leq 0.1$) 体系不同组份的 17 个样品的室温粉

末 X 射线衍射结果得出它们均属于 1-2-3 相的单相化合物。这表明, 金属元素 Co 和 Zn 确实替代了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中 Cu 的位置。这可从下面将提到的 T_c 随掺杂量发生系统变化得到进一步证实。

Co 和 Zn 同时掺杂引起了晶体结构参数的规律性变化。图 1 给出该体系 $x=y$ 时 (选择 $x=y$ 时的情况既简化了问题又不失典型性。) 晶格常数 a , b 和 c 随掺杂量 $x(y)$ 的变化。从图 1 可以看到, 随着 $x(y)$ 的增加, 晶格常数 a 和 b 值逐渐相互接近, 正交扭曲程度下降。当 $x=y=0.1$ 时, $a=b$, 晶体结构已完全转变为四方相。晶格常数 c 则呈现非单调变化, 先随着掺杂量增加而变大, 当 $x, y > 0.05$ 时又开始减小。由此可得出, 随着 Co 和 Zn 含量的增加, 该体系经历了从正交向四方相转变的结构相变。这正是 +3 价离子替代 Cu—O 链中的 Cu(1) 所具有的掺杂效应^[8-12], 说明 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{O}_z$ 体系中 Co 确实进入了 Cu(1) 位置, 破坏了 Cu—O 链, 导致正交-四方结构相变。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{O}_z$ 体系 (以下简称 Y123-(Co, Zn) 体系) 典型组份样品的电阻-温度关系 $R(T)$ 如图 2 所示, 可见随着 x, y 增大, 正常态时的 $R(T)$ 发生了金属-半导体转变, 超导转变中点温度 T_c^{mid} 也随着金属性的逐渐减弱而下降。当 $x=y=0.1$ 时, 体系已完全转变为非超导的半导体。结合图 1 和图 2 的结果, Y123-(Co, Zn) 体系象 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ 体系 (简称 Y123-Co 体系) 一样随着掺杂量增加从具有正交结构的超导金属向四方结构的非超导半导体转变, 当 $x, y \approx 0.05-0.1$ 时发生这个转变。

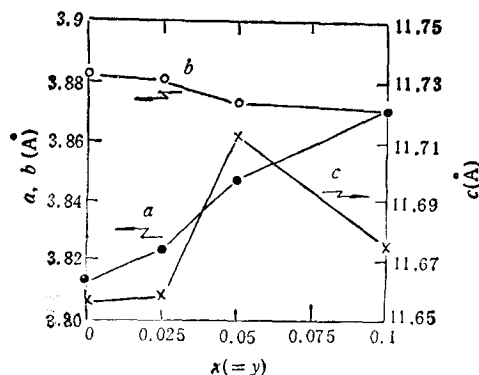


图 1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{O}_z$ 体系当 $x=y$ 时晶格常数与掺杂量 x, y 之间的关系
● 代表 a ; ○ 代表 b ; × 代表 c

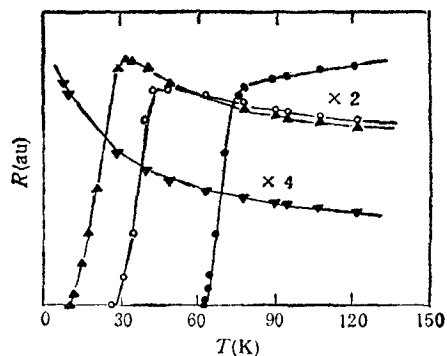


图 2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{O}_z$ 体系典型 $R-T$ 关系曲线
● 为 $x=y=0.025$; ○ 为 $x=0.025, y=0.05$;
▲ 为 $x=0.05, y=0.05$; ▼ 为 $x=y=0.10$

由电阻测量得到的超导转变中点温度 T_c^{mid} 和由交流磁化率测量得到的超导转变温度 T_c^* (交流磁化率 χ' 急剧下降处所对应的温度) 相互一致, 结果列于表 1 中。这说明该体系的超导电性属大块性质, 而且样品性能处处均匀一致。表 1 除了给出 Y123-(Co, Zn) 体系的 T_c^{mid} 和部分样品 T_c^* 外, 还给出氧含量 z , 计算得到的 Cu—O 平面平均空穴数 p_{ab} 和载流子密度 n_{h} (或 p_{h}) 等物理参数。

根据表 1 数据作出当 y 一定时的 T_c-x 曲线和当 x 一定时的 T_c-y 曲线分别如图

3(a) 和 (b) 所示。(由于 T_c^{mid} 和 T_c^* 一致, 以下统一记作 T_c 。) 从图 3 中可以看到, 无论是 x 增大或 y 增大均使 T_c 单调下降。把图 3(a), (b) 中的曲线斜率 $\left. \frac{dT_c}{dx} \right|_y, \left. \frac{dT_c}{dy} \right|_x$ 的绝对值分别记作 k_x, k_y , 则可以看到 k_y 明显地要大于 k_x , 即 T_c 对 Zn 含量的多

表 1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{O}_z$ 体系的各物理参量

组 份		氧含量	T_c^{mid} (K)	T_c^* (K)	p_{sh} (1/Cu-OSh)	R_H ($10^{-9}\text{m}^2/\text{c}$)	n_h ($10^{21}/\text{cm}^3$)	p_h (1/Cu-OSh)
x	y	z						
0	0	6.93	91.9	91.5	0.21	1.84	3.40	0.293
0.01	0	—	91.0	91.	—	—	—	—
0.025	0	—	90.3	—	—	4.06	1.54	0.134
0.05	0	—	86.1	86	—	4.22	1.48	0.128
0.10	0	—	70.0	—	—	5.79	1.08	0.094
0	0.01	—	84.6	—	—	—	—	—
0.01	0.01	6.91	81.5	81	0.20	—	—	—
0.025	0.01	6.98	78.4	77	0.23	—	—	—
0.05	0.01	6.93	69.1	—	0.19	—	—	—
0	0.025	—	74.7	—	—	—	—	—
0.025	0.025	6.97	70.4	70	0.22	—	—	—
0.05	0.025	7.02	52.2	—	0.23	—	—	—
0	0.05	6.96	57.6	—	0.23	1.27	4.92	0.425
0.025	0.05	7.03	37.1	36	0.25	4.90	1.28	0.111
0.05	0.05	6.96	21.2	20	0.20	7.27	0.86	0.075
0.10	0.05	6.96	0	0	0.18	12.4	0.05	0.044
0.10	0.10	6.98	0	0	0.19	—	—	—

少更为敏感。大量的元素替代效应实验^[8,10]也已表明, 在较小的掺杂量时替代 Cu(2) 的 Zn 离子对 T_c 的压制要比替代 Cu(1) 的 Co 离子强烈得多。本实验结果是与此一致的, Zn 确实进入了 Cu(2) 位置。从图 3(a) 和 (b) 得到的另一个重大特点是, 随着

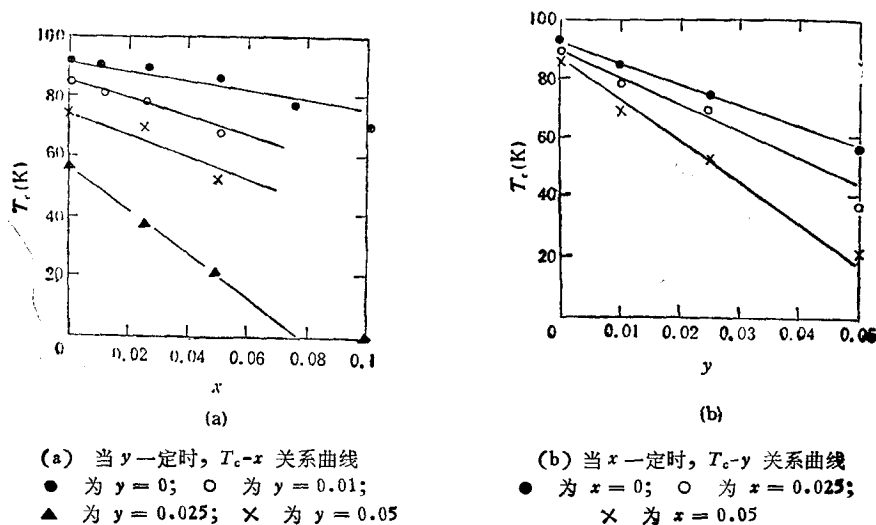


图 3

y (或 x) 增大,斜率 k_x (或 k_y) 并不是一个常数,而是逐渐增大的。这说明 Co 和 Zn 同时掺杂所引起压制 T_c 的效应并不是相互孤立的,而是有着强烈的相互关联。何振辉等人^[10]报道在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{O}_{7-\delta}$ 体系 (分别简称 Y123-Co 体系和 Y123-Zn 体系) 中,当掺杂量 $x, y < 0.1$ 时, T_c 基本上与 x 或 y 成线性关系,即 $T_c(x) = -k_x x + T_0$ 或 $T_c(y) = -k_y y + T'_0$, 其他小组的实验结果也相类似^[18]。假如在 Y123-(Co, Zn) 体系中, Co 和 Zn 的掺杂效应是相互没有关联的,则将有 $T_c(x, y) = -k_x x - k_y y + T''_0$, k_x 和 k_y 应该分别与 y 和 x 无关,但实验结果否定了这种假设,表明 Co 和 Zn 的掺杂效应是相互关联的。根据 Co 择优取代了 Cu-O 链中的 Cu(1) 和 Zn 择优取代了 Cu-O 平面中的 Cu(2),进而可以肯定 Cu-O 链与 Cu-O 平面之间的相互耦合对超导电性有着重大影响。

为进一步比较 Y123-Co 体系, Y123-Zn 体系和 Y123-(Co, Zn) 体系的超导电性,分别用 $\Delta T_c(x)$, $\Delta T_c(y)$, $\Delta T_c(x, y)$ 表示三者由掺杂引起的 T_c 下降值(注意 $\Delta T_c(x)$, $\Delta T_c(y)$, $\Delta T_c(x, y)$ 均为绝对值)。由表 1 的数据经过简单的数学计算即可发现, $\Delta T_c(x, y) > \Delta T_c(x) + \Delta T_c(y)$ 。图 4 给出当 $x = y$ 时这种典型情况下的 $\Delta T_c(x, y)$, $\Delta T_c(x) + \Delta T_c(y)$ 随掺杂量 x, y 的变化,可以直观地看到,随着 x, y 的增加, $\Delta T_c(x, y)$ 越来越比 $\Delta T_c(x) + \Delta T_c(y)$ 大。简单地说, $\Delta T_c(x)$ 代表 Cu-O 链中掺杂对超导电性的作用, $\Delta T_c(y)$ 代表 Cu-O 平面中掺杂的作用, $\Delta T_c(x, y)$ 则总含 Cu-O 链和 Cu-O 平面中共同掺杂的作用,其中包括 $\Delta T_c(x)$ 和 $\Delta T_c(y)$, 还包括 Cu-O 链与 Cu-O 平面之间相互耦合的作用,即 $\Delta T_c(x, y) = \Delta T_c(x) + \Delta T_c(y) + f(x, y)$, 式中 $f(x, y)$ 项(也为绝对值)就代表当 Cu-O 链和 Cu-O 平面同时掺杂时它们之间相互耦合对超导电性的作用。从图 4 可知, $f(x, y)$ 随 x, y 增加而越来越大,说明 Cu-O 链与 Cu-O 平面之间的相互耦合也受到日趋严重的影响,使体系越来越偏离导致高温超导电性的良好耦合状态。这与前述从 k_x 和 k_y 分别与 y 和 x 相关联所得到的结论是一致的。

按照 Tokura 等人^[1]建议的方法,由氧含量计算得到 Y123-(Co, Zn) 体系平均每个 Cu-O 平面空穴数 p_h 如表 1 所示(以 Zn 为 +2 价, Co 为 +3 价,每个单胞中包含 2 个 Cu-O 平面进行计算)。如果 Cu-O 平面中的空穴是可迁移的,则可通过 Hall 效应测量得到。由 $y = 0.05$ 和 x 分别为 0, 0.025, 0.05 和 0.10 四个样品在 98.34 K 温度下的 Hall 效应测量所得到的 Hall 系数 R_H 和载流子密度 $n_h (= 1/eR_H)$ 结果列于表 1 中, $R_H > 0$ 说明载流子确为空穴型。为便于与 p_h 进行比较,定义 $p_h = n_h V_0 / N$, 式中 V_0 为单胞体积, N 为每个单胞中 Cu-O 平面的层数,则 p_h 代表平均每个 Cu-O 平面所对应的载流子(空穴)数目。图 5 给出当 $y = 0.05$ 时的 p_h-x 和 $p_{h1}-x$ 曲线,以及 T_c 的变化。从图 5 中首先可看到, p_h 随着 Co 含量 x 增加而迅速下降,与 Y123-Co 体

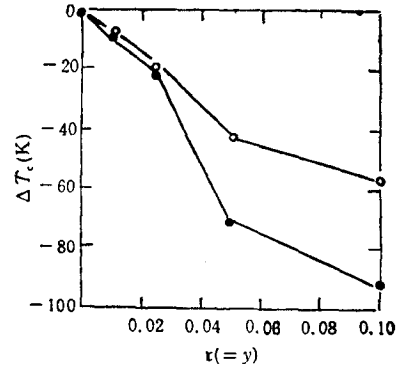


图 4 当 $x = y$ 时, $\Delta T_c(x, y)$ 和 $\Delta T_c(x) + \Delta T_c(y)$ 与掺杂量 x, y 之间的关系
● 代表 $\Delta T_c(x, y)$;
○ 代表 $\Delta T_c(x) + \Delta T_c(y)$

系中观察到的结果^[10,11]类似。中子衍射实验^[6,9]已证实, Y123-Co 体系中 x 增加时 O_4 越来越远离 Cu-O 平面向 Cu-O 链靠近, 空穴就从“平面”向“链”上转移, 而“链”上的空穴是局域的, 因而有效载流子密度下降, 从金属转变为半导体(绝缘体), 同时 T_c 下降, 以至变为零。本实验结果表明, Y123-(Co,Zn) 体系中发生了同样的过程。而 Zn^{2+} , Ni^{2+} 等二价离子取代 Cu 后, 电荷平衡不会改变, 对载流子密度影响很小^[7]。实验结果还发现, Y123-Zn 体系中掺杂量 y 很小时, n_h 反而随 y 增加而增加^[2,10,17]。比较表 1 中 $y=0$ 和 $y=0.05$ 两种情况下的载流子密度 n_h , 发现在同样 x 值时, 后种情况下的载流子密度较小, 与 Y123-Zn 体系中观察到的结果相反。可见 Zn^{2+} 离子取代 Cu(2) 后对载流子浓度的影响非常微妙。

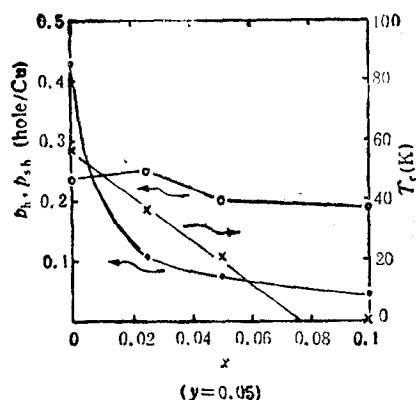


图 5 $YBa_2Cu_{1-x}Co_x(Cu_{1-y}Zn_y)_2O_z$ 体系的 $p_h, p_{hh}-x$ 曲线 ($y=0.05$)

● 为 p_h ; ○ 为 p_{hh} ; × 为 T_c

再比较图 5 中 p_{hh} 和 p_h 随 x 增加时的变化, 发现在 $x=0$ 附近, $p_h > p_{hh}$, p_h 约为 p_{hh} 的 2 倍。当 x 增加时, p_h 迅速减小, 而 p_{hh} 反而有微弱上升, 然后缓慢变小。当 $x > 0.01$ 时, $p_{hh} > p_h$, 以后随着 x 增加, p_{hh} 与 p_h 之差增大。当 $x=0.1$, 可得 $p_{hh} = 0.181 \text{ hole/Cu-O sheet}$, $p_h = 0.044 \text{ hole/Cu-O sheet}$, p_h 只有 p_{hh} 的四分之一左右, T_c 也为零。在纯 Y123 相化合物中 p_h 约为 p_{hh} 的 2 倍, 改变氧含量或用 La 部分替代 Ba 后引起载流子密度的变化时, p_{hh} 基本上与 p_h 变化一致, 较好地反映了 p_h ^[7]。而本文结果表明, $x > 0.01$ 时 p_{hh} 比 p_h 大, 变化趋势也不一致。可以认为 Cu-O 平面的空穴存在着局域化。上述当 $y=0.05$ 时的 n_h 小于当 $y=0$ 时的结果也支持这一观点。Y123-Co 体系中 n_h 减小是由于空穴从“面”向“链”转移所致, 而 Y123-Zn 体系中 n_h 随 y 增加反而上升, 说明 Co 和 Zn 分别掺杂时 Cu-O 平面的空穴并没有被局域, 是 Co 和 Zn 的同时掺杂影响了 Cu-O 链与 Cu-O 平面之间的相互耦合状态才导致 Cu-O 平面空穴被局域。因此可以认为 Cu-O 链与 Cu-O 平面之间的相互耦合对 Y123 相体系的电子结构有着重大影响, 导致载流子密度的迅速减小。Tokura^[1] 和 Shafer^[2] 等人认为 Cu-O 平面的空穴数 p_{hh} 决定了 T_c , 而我们则认为该观点应该修改为 p_h 决定 T_c , p_{hh} 只能在一定程度上反映 p_h, p_h 更为本质。从表 1 可以看到, p_{hh} 在最佳值 0.25 附近变化很小, 而同时 T_c 却变化很大, 从高达 80 K 一直到零, 可见 T_c 与 p_{hh} 之间没有明确的相互关系。另外, Cu-O 链与 Cu-O 平面之间相互耦合对超导电性的作用 (即 $f(x, y)$ 项) 不能完全用 p_h-T_c 之间的关系来解释。Cu-O 链与 Cu-O 平面之间的相互耦合, p_h 以及 T_c 三者之间的关系尚有待于进一步的深入研究。

总之, $YBa_2Cu_{1-x}Co_x(Cu_{1-y}Zn_y)_2O_z$ 体系随着 x, y 的增加, 经历了从正交结构的超导体向四方结构的非超导半导体的转变, T_c 和 n_h 均迅速下降, Co 和 Zn 同时掺杂效应不是单独掺杂效应的简单叠加, 而是存在着强烈的相互关联, Cu-O 链与 Cu-O 平面之间的相互耦合对超导电性和电子输运性质有着重大影响。

- [1] Y. Tokura, J. B. Torrance, T. C. Huang and A. I. Nazzari, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 7156.
- [2] M. W. Shafer, T. Penney, B. L. Olson, R. L. Greene and R. H. Koch, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 1914.
- [3] J. J. Neumeier, T. Bjørnholm, M. B. Maple and I. K. Schuller, *Phys. Rev. Lett.*, **63**(1989), 2516.
- [4] A. Manthiram and J. B. Goodenough, *Physica*, **C 162—164**(1989), 67.
- [5] K. Takita, H. Akinaga, T. Ohshima, Y. Orimoto, Y. Takeda and M. Takano, Research Report on Mechanism of Superconductivity, March, (1990), p. 142.
- [6] A. I. Nazzari, Y. V. Lee, E. M. Engler, R. O. Jacowitz, Y. Tokura and J. B. Torrance, *Physica*, **C153—155** (1988), 1367.
- [7] N. P. Ong, The Hall effect and its relation to other transport phenomena in the normal state of the high-temperature superconductors, Physical Properties of High-Temperature Superconductors II, ed. by D. M. Ginsberg, World Scientific, Singapore, (1990).
- [8] J. M. Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene, G. W. Hull, M. Eibschutz and S. A. Sunshine, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 7458.
- [9] P. F. Miceli, J. M. Tarascon, L. H. Greene, P. Barboux, F. J. Rotella and J. D. Jorgensen, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 5932.
- [10] 何振辉、陈祖耀、张酣、张其瑞, *物理学报*, **38**, (1989), 60.
- [11] J. Clayhold, S. Hagen, Z. Z. Wang, N. P. Ong, J. M. Tarascon and P. Barboux, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 777.
- [12] Gang Xiao, M. Z. Cieplak, A. Gavrin, F. H. Streitz, A. Bakhshai and C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988), 1446.
- [13] M. Meibohm, W. Biberaker, A. G. M. Jansen, P. Wyder, R. Deltour and P. H. Duvigneaud, *Phys. Rev.*, **B 38**(1988), 11813.
- [14] 赵勇、张酣、张涛、张其瑞, *物理学报*, **38**, (1989), 607.
- [15] Chan -Soo Jee, D. Nichols, A. Kebede, S. Rahman, J. E. Crow, A. M. Ponte Gonçalves, T. Mihalisin, G. H. Myer, I. Perez, R. E. Salomon, P. Schlottman, S. H. Bloom, M. V. Kuric, Y. S. Yao and R. P. Guertin, *J. Supercond.*, **1**(1988), 63.
- [16] M. Affronte, D. Pavuna, O. Martin, F. Licci, T. Besagni and S. Cattani, *Solid State Commun.*, **70**(1989), 951.
- [17] V. Radhakrishnan, C. K. Subramaniam, V. Sankaranarayanan, G. V. Subba Rao, R. Srinivasan, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 6850.
- [18] J. M. Tarascon and B. G. Bagley, Cationic Substitutions in the High T_c Superconductors, Chemistry of Superconducting Materials, ed. by Terrell A. Vanderah, Noyes Publications.
- [19] D. B. Mitzi, P. T. Feffer, J. M. Newsam, D. J. Webb, P. Klavins, A. J. Jacobson and A. Kapitulnik, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 6667.
- [20] M. E. Lopez-Morales, A. Bezingue, P. M. Grant and D. Rios-Jara, *Physica*, **C162—164**(1989), 61.

DOPING EFFECTS IN $\text{YBa}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{O}_z$ SYSTEM

Xu Zhu-an Fang Ming-hu Zhao Yong Zhang Qi-rui

Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou, 310027

Zhang Shi-yong Wang Ming-hua

Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou, 310027

Cheng Xiang-ai Sha Jian

Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026

Hu Su-hui

Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai, 200050

(Received 30 July 1990)

ABSTRACT

The crystal structure, oxygen content, resistance, Hall effect and superconducting critical temperature of $\text{YBa}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{O}_z$ system ($0 \leq x, y \leq 0.1$) have been studied. It is found that with increase of Co and Zn contents, the transformation from superconducting metal with orthorhombic structure to non-superconducting semiconductor with tetragonal structure occurs. At the same time, the T_c and the carrier density n_h decrease sharply. The effects with Co and Zn doping simultaneously are not simply additive. With increase of Co and Zn concentrations, there is a strong correlation between Co doping on Cu(1) and Zn on Cu(2) sites. The experimental results show that the coupling between Cu-O planes and Cu—O chains gives much influence on the electronic transport properties in normal states and superconductivity. The characteristics of the hole carriers and its dependence on T_c in 123 phase compounds are also discussed.

PACC: 7410; 7130; 6170T