

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 산화물 고온초전도체의 Ca 위치에 Na치환 효과

이민수 · 송승용 · 이종용 · 송기영 · 최봉수*

한남대학교 이과대학 물리학과

*대전산업대학교 교양학부

(1997년 10월 23일 접수)

Effect of Na Substitution for the Ca Site in the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ Superconductors

Min S. Lee, Seng. Y. Song, C. Y. Lee, Ki Y. Song and Bong S. Choi*

Department of Physics, Hannam University, Taejeon, Korea 300-791

*Faculty of liberal art, Taejeon National University of Technology, Taejeon, Korea 300-717

(Received October 23, 1997)

요 약

산화물 고온초전도체의 초전도성은 Cu-O면의 hole 농도와 밀접한 상호관계를 갖고 있음이 잘 알려져있다. 그러므로 본 연구에서는 Cu-O면의 hole 농도를 변화시키기 위해, Bi계 2212상(80 K 상)의 구조안에 있는 +2가인 Ca 위치에 +1가의 알카리 원소를 치환하였다. 즉, Cu-O면의 hole 농도를 변화시킴에 따른 초전도성의 변화 및 초전도체의 결정구조 변화를 조사하였다. 그 결과 Ca 위치에 Na를 치환한 고용한계는 $x < 0.3$ 이었다. 시료 안의 Na 치환량을 증가시킴에 따라 임계온도 T_c 와 hole 농도는 점차 증가하여 최대값을 갖은 후 서서히 감소 되었고, Na 치환량 $x \geq 0.7$ 이상에서는 금속 - 반도체 전이현상이 관찰되었다. 또한 Na 치환의 고용한계내에서 결정상수 c -축은 점차 감소하였고, a , b -축은 점차 증가되는 경향을 보였다.

ABSTRACT

The samples of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$, with various carrier concentration were synthesized by substituting Na for Ca ion. The superconducting properties, hall coefficients and X-ray powder diffraction were measured the samples. Single phase samples were obtained for $0 \leq x < 0.3$ of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$. In the single phase, the critical temperature T_c and carrier concentration increase with the increase of Na concentration pass through a maximum and then decreases. In the range of $x \geq 0.7$ to the Na doped samples, however, we observed the metal-semiconductor transition. The c -axis seemed to decrease and a , and b -axes increase with increasing Na concentration in the single phase. Decreasing of c -axis while increasing x is due to the smaller size of Na^{+1} ions to the Ca^{+2} ions. In the range of $x > 0.3$, however, the trend becomes ambiguous due to the inclusion of the 10 K phase and impurity phase.

Key words : High- T_c superconductor, Na substitution, Hole concentration

1. 서 론

산화물 고온초전도체의 발견 이후, 지금까지 알려진 대부분의 고온초전도체들은 여러가지 원소의 대치 및 치환 실험 결과, perovskite 형태의 Cu-O면이 고온초전도체의 초전도특성에 중요한 역할을 하며, 특히 Cu-O면의 hole 농도와 임계온도 T_c 가 서로 깊은 상호 관계가 있음이 잘 알려져 왔다.¹⁻⁴⁾ 그러므로 초전도특성에 직접적인 영향을 미치는 Cu-O면의 hole 농도 변화에 따른

격자상수와 임계온도 T_c 등의 초전도특성의 변화에 대한 연구는 초전도체 메카니즘 규명에 아주 중요하다. 따라서, Cu-O면의 hole 농도를 제어시켜, 이에 따른 초전도 특성변화에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다.^{5,6)} Cu-O면의 hole 농도를 제어하는 방법에는 시료 제작시 산소량을 조절하는 방법과 이온 반경이 거의같은 원자가 다른 원소로 치환하는 방법 등이 있다.⁷⁻⁹⁾ 일반적으로 La계는 +3가의 La을 +2가의 Sr로 치환하여 hole을 도핑하며 ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$), Y계는 소결시 산소 출입이 크

기 때문에, 2차 소결시 산소량을 변화시켜 hole 농도를 조절한다($\text{YBaCu}_3\text{O}_{7-y}$). 또한 Tl계도 소결시 산소량의 변화가 크므로, 2차 소결시 산소량을 조절하여 Cu-O면의 hole 농도를 변화시킬 수 있다. 그러나 Bi계 고온초전도체는 소결시 산소량의 변화가 적어서 원자가가 다른 원소를 치환하여 Cu-O면의 hole 농도를 변화시키는 방법 등이 이용되고 있다. 많은 연구들에 의하면 치환에 따른 산소량의 변화는 아주 적으며, 약간 증가하는 경향을 보이고 있다.^{10,11)} 그러므로 Bi계 고온초전도체는 원자가가 다른 원소를 치환하여 쉽게 Cu-O면의 hole 농도를 변화시킬 수 있다. 특히 80 K 상은 치환량에 따라 Cu-O면의 hole 농도 변화가 현저하게 나타나므로 치환에 따른 Cu-O면의 전자구조 및 초전도성의 메커니즘 연구에 유용하다. 보통 Bi계 10 K 상(2201 상)은 +2가의 Sr에 +3가의 La를 치환하며, 또 80 K 상(2212 상)에서는 +2가의 Ca와 이온반경이 거의 같은 +3가의 희토류(Y, Nd...) 등을 치환하여 Cu-O면의 hole 농도를 변화시키는 방법 등이 많이 연구되어져 왔다.¹²⁻¹⁸⁾ 또한 물성 특성을 조사하기 위하여 치환량 변화에 따라 고온초전도체 각 상(phase)의 구조에 거의 영향을 주지않는 단일상(single phase)시료의 합성을 필요로 한다. 안정성 있는 단일상의 고온초전도체를 합성하기 위해서는 처음 배합한 각 원소의 양의 비율을 변화시키거나, 또는 원자가가 다른 원소를 치환하여 시료를 합성한다. 그러나 단일상 시료합성은 소결온도, 시간, 소결 분위기 등을 변화시키는 등의 복잡한 과정을 거쳐야 한다.

지금까지 80 K 상의 치환에 대한 연구는 +2가의 Ca 위치에 +3가의 희토류 등을 치환하여 Cu-O면의 hole 농도를 감소시켜, 이에 따른 초전도 물성특성 조사에 대한 연구가 주로 진행되어 왔다.¹⁹⁻²³⁾ 그러나, Ca 위치에 +1가의 원소를 치환하여 Cu-O면의 hole 농도를 변화 시킴에 따른 초전도 물성 특성 연구는 거의 진행되어 있지않다.

본 연구에서는 Bi계 80 K 상 안에있는 +2가의 Ca 위치에 +1가의 Na 원소를 치환시켜 치환량 변화에 따른 80 K 단일상의 시편을 합성하였다. 이에따라 고온초전도체의 구조적 특징과 초전도특성의 변화에 대한 실험을 진행하였다. 이 실험을 위하여 X-선 회절상을 측정하였으며 이를 통하여 80 K 단일상의 확인 및 격자상수를 계산하였다. 또한 초전도성의 변화는 임계온도(T_c) 및 hole 농도를 측정하였다. 이상의 여러 실험 결과들 중 Cu-O면의 hole 농도변화를 기준으로 하여, Cu-O면의 hole 농도-임계온도(T_c), 격자상수의 변화등을 비교하였다.

2. 실험

2.1. 80 K 상의 단일상 시료합성

80 K 상의 단일상 시편은 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ ($x = 0 \sim 1.0$)의 출발 조성비로 99.99%의 순도를 갖는 Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , Na_2CO_3 , CuO 분말 시약을 사용하여 고상 반응법으로 합성하였다. 시료합성은 위의 출발 조성 비율로 각 시약을 섞어 3시간 이상 잘 혼합 시킨후, 0.8 g씩 성형기 속에 넣어 압축기로 600 kg/cm^2 의 압력으로 10분간 지속시켜 시편으로 제작하였다. 그후 시편을 보트 위에 놓아 공기 분위기 상태의 전기로에서 840°C 로 12시간 유지시킨 후 로냉시켰다. 이 시편을 다시 분말상태로 만들어 1시간 이상 잘 섞은 후 성형기 안에 넣어 압축시켜 시편 형태로 만들어, 공기 분위기 상태의 전기로에서 $850 \sim 870^\circ\text{C}$ 로 24시간 2차 소결 시킨후, 상온으로 24시간 이상 서서히 로냉시켰다. Na 치환량에 따른 2차 소결 온도는 Na 치환량에 따라 조절하였다.

2.2. 80 K 상의 시편 평가 및 초전도 물성특성 측정

시편의 결정구조는 분말 X-선 회절상으로 확인하였다 (Rigaku, RAD-IC, Japan). 이때 측정조건은 tube voltage 40 kV, current 20 mA이었으며, 슬릿 간격은 $\text{DS} = 0.5$, $\text{RS} = 0.3$, $\text{SS} = 0.5$ 으로 하였다. 사용한 target은 Cu이며, α 선을 Ni-filter를 거쳐 시료에 조사 하였으며, 2θ 각은 3° 에서 63° 까지 측정하였다. 격자상수의 결정은 X-선 회절상의 각 peak의 각을 읽어 Cohen의 방법으로 계산하였다. 초전도 특성은 시편에 대한 전기저항의 온도의존성을 측정하였다. 이때 전극은 In을 이용하여 Au선을 접촉시켜 직류 4단자법으로 측정하였다. 온도는 Cryostat(Air products, CS-202, U.S.A.)를 이용하여 300 K에서 30 K의 범위에서 측정 하였으며, 전류는 0.1 mA를 공급하였다.

Hall 값의 측정은 Van der Pauw 법으로 측정하였다. 전극의 형태는 R-T의 측정과 같이 In을 이용하여 Au선을 접촉시켜 사용하였다. 이때 인가자장은 0.703 T (coil 전류: 0.8 A), 측정전류는 100 mA로 하였다.

3. 결과 및 분석

3.1. 치환량 $x=0$ 일때의 단상화

80 K 상($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$)의 단일상 시편 합성을 위해 공기 분위기속의 전기로에서 840°C 로 12시간 1차 하소 한 후, 단일상 합성을 위한 2차 소결 온도 조건을 결정하기 위하여 850°C 에서 862°C 까지 2°C 간격으로 공기 분위기 속에서 24시간 2차 소결하였다. 그후 시편을 24시간 이상 서서히 상온으로 냉각시켰다. Fig. 1은 2차 소결 온도에 따른 X-선 회절상 결과를 나타낸다. 이 결과에 의하면 2차 소결온도 858°C 에서 완전히 80 K 상의 peak들만 나타났으며, 858°C 전후의 온도($850 \sim 856^\circ\text{C}$,

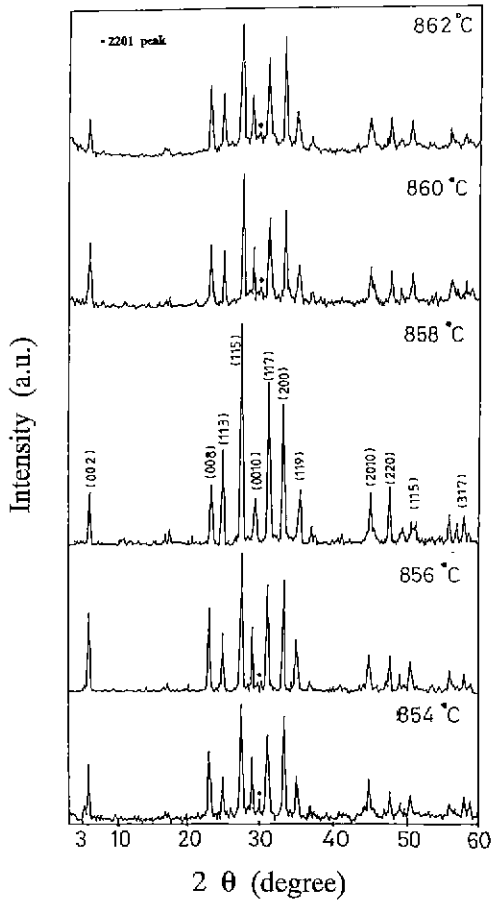


Fig. 1. The X-ray powder diffraction pattern of Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+y} sample with various temperature.

860~862°C)에서 합성된 시편의 X-선 회절상에서는 $2\theta = 30^\circ$ 근처에서 10 K 상(2201 상)의 peak가 나타남을 알 수 있었다. 또한 2차 소결온도 858°C에서 각 peak의 강도가 가장 크게 나타났으며, 이 결과로 858°C에서 시편의 결정성이 가장 좋은 것으로 평가되었다. 80 K 단일 상의 peak들만 관찰되어진 시편의 X-선 peak들으로써 계산된 격자상수는 $a=5.42 \text{ \AA}$, $b=5.41 \text{ \AA}$, $c=30.97 \text{ \AA}$ 로써 orthorhombic 구조를 나타내었다. 이때 858°C에서 2차 소결한 시료의 T_c^{zero} 는 64.3 K 이었다. 또한 carrier 농도는 $3 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ 이었으며, 이들의 결과들은 다른 연구 결과들과 거의 일치함을 알 수 있었다. 결과적으로 X-선 회절상, R-T 특성조사, hole 농도 측정에 의해 2차 소결 온도 858°C, 소결시간 24시간 일때가 80 K 단일 상의 최적 조건임을 알 수 있었다. 이 조건을 기준으로 하여 Ca의 일부를 Na로 치환한 시료를 합성하였다. 즉, 실험에 사용한 시료는 동일한 Na 치환량을 갖는 시료를

858°C 근처에서 전, 후로 2°C씩 변화시켜, 여러개의 시편을 2차 소결시킨후, 각 시료의 X-선 회절상과 임계온도 T_c 등을 측정하여 2212 상의 특징을 갖는 최적의 시편을 골라내어 물성특성의 측정에 사용하였다.

3.2. Na 치환량 변화에 따른 초전도 특성변화

Fig. 2는 Bi₂Sr₂Ca_{1-x}Na_xCu₂O_{8+y}(x=0.0~1.0) 초전도체

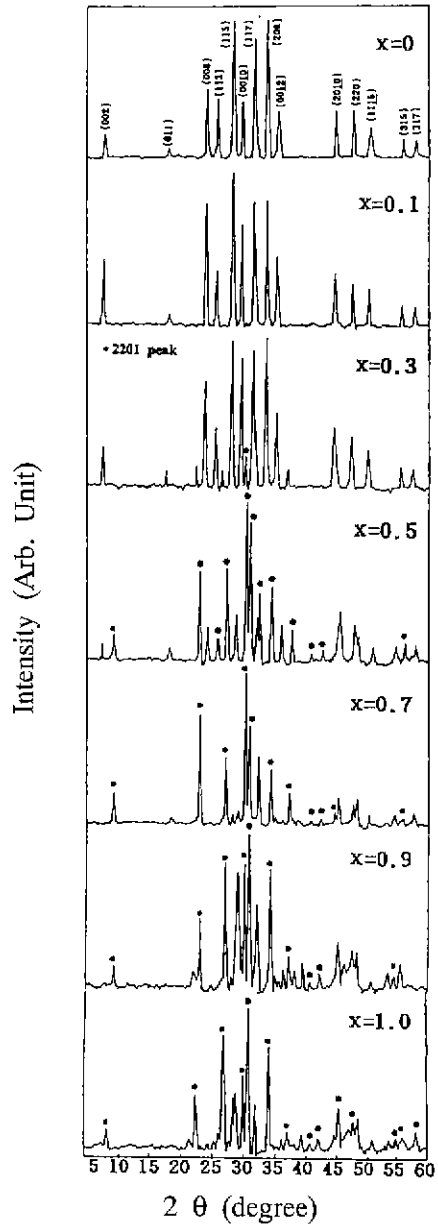


Fig. 2. The X-ray powder diffraction patterns of Bi₂Sr₂Ca_{1-x}Na_xCu₂O_{8+y}.

의 치환량 변화에 따른 X-선 회절상을 나타낸다. Na 치환량 $x < 0.3$ 이하에서는 완전한 80 K 단일상을 나타내고 있다. 그러나 치환량 $x = 0.3$ 에서는 $2\theta = 30^\circ$ 부근에서 2201 상(10 K 상)이 약간 나타나기 시작하여, 치환량 $x = 0.5$ 에서는 2201상과 2212상이 혼합된 결과를 나타내었다. 또한, 치환량 $x \geq 0.7$ 이상에서는 여러 불순물 상들이 혼합된 결과를 보였다. 그러므로 Bi계 고온초전도체의 Ca 위치에 Na를 치환시킬 때, 2212 단일상의 Na의 치환 고용한계는 $x < 0.3$ 이었다.

Fig. 3은 Fig. 2의 X-선 회절상의 peak로 계산한 격자 상수를 나타낸 것이다. 치환량 $x = 0$ 일 때 격자상수는 $a = 5.42 \text{ \AA}$, $b = 5.41 \text{ \AA}$, $c = 30.97 \text{ \AA}$ 이었으며, $x < 0.3$ 의 Na 치환 고용한계까지는, 치환량이 증가함에 따라 a , b 축은 서서히 증가하였으며, c -축은 상대적으로 감소하였다. c -축의 감소는 +2가의 Ca(1.06 \AA) 위치에 이온반경이 작은 +1가의 Na(0.98 \AA)가 치환 되어지는 결과로 생각되어지며, a , b -축의 증가는 치환량이 증가함에 따라 Cu-O면의 hole 농도가 변화되어 구리원자와 산소원자 사이의 결합력이 약화되어 Cu-O 결합 길이가 증가하기 때문이라 생각된다. 그러나 아직까지 Cu-O면의 전자구조가 명백하게 밝혀져 있지 못하므로, 더 많은 연구들이 진행 되어져야 한다. 또한 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ 시료는 a , b -축의 길이가 아주 근소한 orthorhombic 구조를 이루고 있으나, Na 치환의 고용한계까지는 치환량이 증가함에 따라 a , b 의 길이 차가 점점 커져서 완전한 orthorhombic 구조를 나타내고 있다.

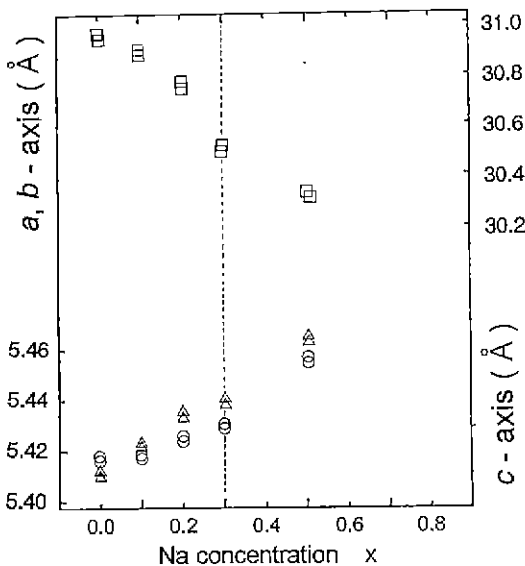


Fig. 3. Na concentration dependence of the lattice constant in the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$.

Fig. 4는 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 시편의 치환량 x 의 변화에 대한 전기저항의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 치환량 $x = 0.0$ 에서 임계온도 T_c^{zero} 는 64.3 K 나타냈으며, 치환량 $x = 0.2$ 에서 임계온도 T_c^{zero} 는 74 K로써 최대값을 갖은 후 치환량이 점차 증가함에 따라 임계온도 T_c^{zero} 는 감소되었다. 이러한 결과들은 +2가의 Ca 위치에 +3가를 치환한 실험들과 같은 경향을 나타내고 있다. 또한 Na 치환량 $x = 0.5$ 에서 전이 온도곡선은 매끄러운 단일상의 전이곡선이 나타나지 않고, 두 단(two step)의 전이 곡선을 나타내고 있다. 이는 Fig. 2의 X-선 회절상의 결과, 시료안에 2201 상과 2212 상이 혼합되어져 일어나는 것으로 해석할 수 있다. 또한 Na 치환량 $x \geq 0.7$ 이상에서는 금속-반도체 전이현상이 관찰되었다. 그러므로, 이들의 결과들은 V. J. Emery^{21,26)} 등이 +2가의 Ca 위치에 원자가를 달리한 원소를 치환하면, 산소원자의 p-band에 hole이 도핑되거나 전자들이 도핑되어 band gap 사이의 Fermi 준위 변화에 따른 p-band에 hole 농도의 변화에 따라 T_c 가 변할 것이라 가정한-그동안 치환 실험들에 많이 인용되어왔던-charge transfer insulator gap 모델(Fig. 5)으로써는 잘 설명되어지지 않는다. 본 실험의 X-선 회절상의 분석결과에 따르면 치환량 $x = 0.2$ 에서 시료의 결정성이 가장 안정되어 있는 것으로 평가 되어지기 때문에 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8-y}$ 고온초전도

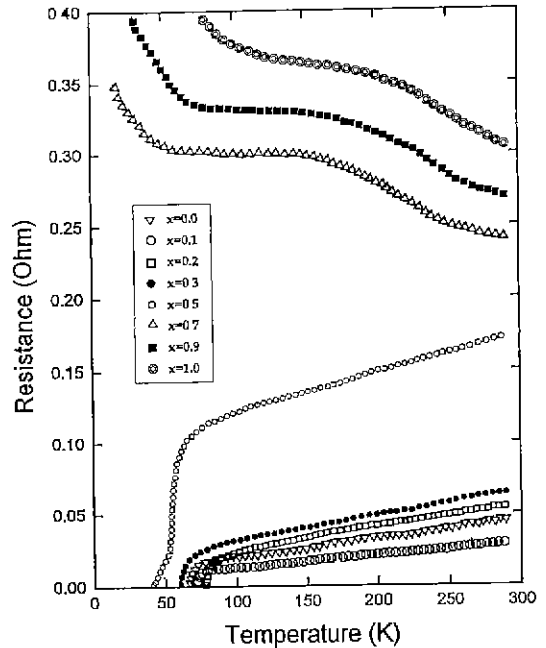


Fig. 4. Temperature dependences of the electrical resistance for the samples with various Na concentrations.

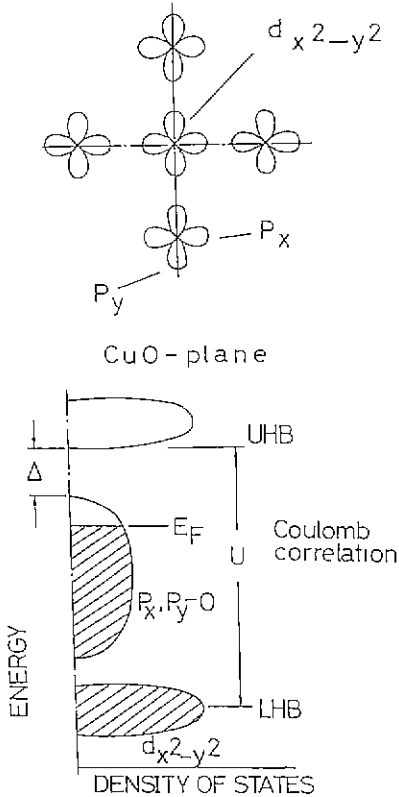


Fig. 5. The electronic structure of Cu-O plane and charge transfer insulator gap model.

체에서는 치환량 $x=0.2$ 에서 Cu-O면에 최대의 hole을 공급 할 수 있는 구조를 갖는 것으로 생각 할 수 있다. 그러므로 Na치환에 의해 p-band에 전자가 도핑되는 영향보다는 구조의 안정성이 Cu-O면의 hole 농도 변화에 더 영향을 많이 미치는 것으로 생각된다. 이는 안정된 80 K 상의 초전도체를 합성하기 위한 Bi:Sr:Ca:Cu의 비가 2:2:1:2가 아닌 조금 변형된 조성비로 합성시켰을때 최적의 80 K 단일상의 초전도체가 합성 된다는 다른 연구 결과들과 같은 경향이라 생각된다. 이들의 연구 결과에 의하면 Sr:Ca의 비가 2:1 보다는 1.5:1.5 일때 더 좋은 80 K 단일상의 초전도체를 합성할 수 있다는 보고도 있다.²⁶⁾

Fig. 6은 Na의 농도 변화에 따른 T_c^{zero} 의 결과를 나타낸다. 치환량 $x=0$ 일때 T_c^{zero} 는 64.3 K이었으며 Na의 치환량이 점차 증가함에 따라 T_c^{zero} 는 점차 증가하여 치환량 $x=0.2$ 에서 $T_c^{zero}=74$ K로써 최대값을 갖은 후 점차 감소하였다. 치환량 $x=0.2$ 에서 T_c^{zero} 가 최대값을 보이고 있는 것은, Ca 위치에 Na 치환에 의한 도핑의 효과 보다는 Na 치환에 따른 초전도 구조안에 Ca와 Sr 비율 변화

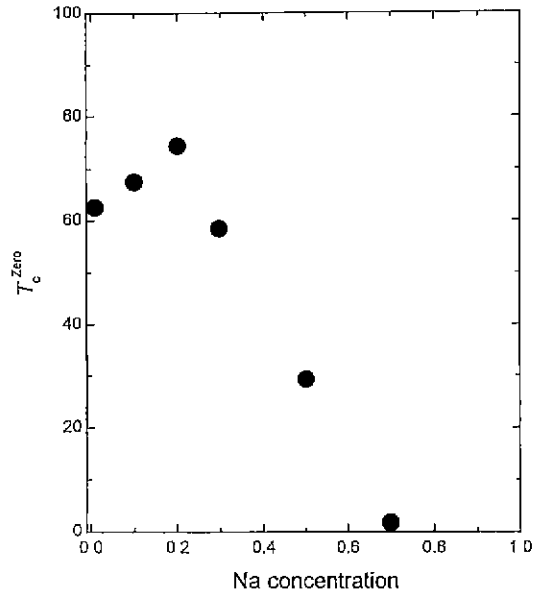


Fig. 6. Na concentration dependences of T_c^{zero} in the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$.

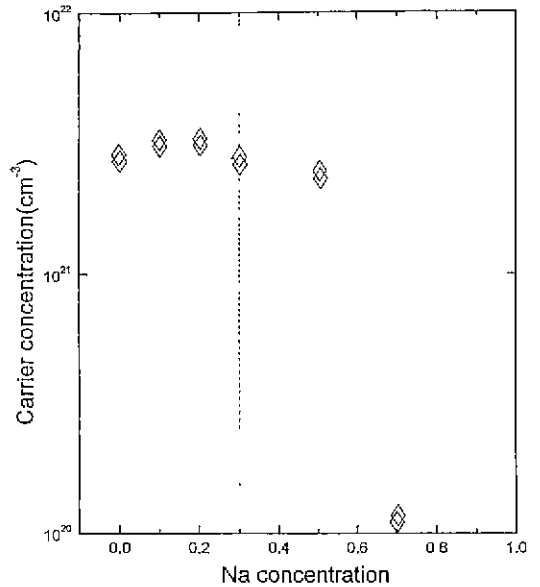


Fig. 7. Variation of the carrier concentration with Na concentration in the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$.

에 따라서 $x=0.2$ 에서 Cu-O면의 hole 농도가 최대가 되는 구조가 형성되는 것으로 생각되나 더 많은 연구를 진행하여 보아야 한다.

Fig. 7은 Na 치환량에 따른 carrier 농도의 변화를 나타낸 것이다. carrier 농도 n_H 는 hall계수(R_H)의 측정으

로 $n_H = \frac{1}{eR_H}$ 의 식에 의하여 계산하였으며, 치환량 x 의 증가에 따라 carrier 농도 n_H 가 증가하여 치환량 $x=0.2$ 에서 최대값을 갖은 후 치환량이 증가함에 따라 다시 carrier 농도는 감소 하였다. 이에 따라 T_c^{zero} 도 증가하여 $x=0.2$ 에서 최대값을 갖은 후 점차 감소하였다.

4. 결 론

1. X-선 회절상의 결과로 분석된, 80 K 상의 단일상의 합성조건은 2차 소결온도가 858°C, 2차 소결 시간이 24시간 이었다. 이때 임계온도(T_c^{zero})는 64.3 K 이었다. 격자상수는 $a=5.42 \text{ \AA}$, $b=5.41 \text{ \AA}$, $c=30.97 \text{ \AA}$ 으로 orthorhombic 구조를 나타내었다. 또한 carrier 농도는 $3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 이었다.

2. Bi계 2212 상의 Ca 위치에 Na를 일부 치환할 때 80 K 단일상을 유지할 수 있는 Na 치환의 단일상의 고용한계는 $x < 0.3$ 이었다.

3. 단일상의 고용한계내에서 치환량 x 의 증가에 따라 c -축의 길이는 감소하였으며, a , b -축의 길이는 증가하였다. 이때 c -축의 감소는 Ca 위치에 이온반경이 작은 Na가 치환된 효과로 생각된다. 또한 a , b -축의 증가는 Na 치환에 의해 Cu-O면의 hole 농도의 변화에 의해, Cu-O면의 결합력이 약해지는 것으로 생각된다.

4. 80 K 상은 Na의 치환량 x 의 증가에 따라 hole 농도는 서서히 증가하여 $x=0.2$ 에서 최대값을 나타내었다. 그후 치환량 증가에 대하여 hole 농도는 감소하였다. 이에 따라 치환량 $x=0$ 에서 임계온도(T_c^{zero})는 64.3 K를 보였으며, hole 농도가 최대인 치환량 $x=0.2$ 에서 임계온도(T_c^{zero})는 74 K로 최대값을 나타내었다. 그후 임계온도(T_c^{zero})는 감소하기 시작하였다. 이는 +2가의 Ca 위치에 +1가의 Na가 치환됨에 따라 Na의 치환의 영향에 의해 80 K 상의 구조안에 Ca와 Sr 비율의 변화에 따라, Cu-O 면의 hole 농도가 변화되어 T_c 에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 또한, $x \geq 0.7$ 이상에서는 금속 - 반도체 전이현상을 나타내었다.

REFERENCES

- J. M. Tarascon, P. Barboux, P. E. Miceli, L. H. Greene and S. A. Shunshine, "Structural and Physical Properties of the Metal(M) Substituted $YB_2Cu_{3-x}M_xO_{7-y}$ Perovskite," *Phys. Rev. B* **37**, 7458-7469 (1988).
- W. I. F. David, W. T. A. Harrison, J. M. F. Gunn, O. Moze, K. Zang and J. D. Grace, "Structure and Crystal Chemistry of High- T_c Superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$," *Nature* **327**, 310-312 (1987).
- J. M. Tranquada, S. M. Heald, A. R. Mooden bough and M. Suenaga, "X-ray Absorption Studies of $La_{2-x}(Ba, Sr)_xCuO_4$ Superconductors," *Phys. Rev. B* **35**, 7187-7190 (1987).
- N. Nucker, J. Fink, J. C. Fuggle, P. J. Durham and W. M. Temmerman, "Evidence for Holes on Oxygen Sites in the High- T_c Superconductors $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ and $YBa_2Cu_3O_{7-y}$," *Phys. Rev. B* **37**, 5158-5163 (1988).
- J. C. Chen, Yunhui Xu, M. K. Wu and Weiyun Guan, "Ion-size Effect on Normal-state Transporties in the $R_{0.8}Pr_{1.2}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ Systems(R=Yb, Er, Dy, Gd, Eu, and Nd)," *Phys. Rev. B* **53**, 5839-5847 (1996).
- A. Maeda, M. Hase, I. Tsukada, K. Noda, S. Takebayashi and K. Uchinokura, "Physical Properties of $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{10}$ ($n=1, 2, 3$)," *Phys. Rev. B* **40**, 6418-6434 (1990).
- J. B. Torrance, Y. Tokura, A. I. Nazzari, A. Bezinge, T. C. Huang and S. S. P. Parkin, "Anomalous Disappearance of High- T_c Superconductivity at High Hole Concentration in Metallic $La_{2-x}Sr_xCuO_4$," *Phys. Rev. B* **61**, 1127-1130 (1988).
- Y. Tokura, J. B. Torrance, T. C. Huang and A. I. Nazzari, "Broader Perspective on the High-temperature Superconducting $YBa_2Cu_3O_y$ System: The Real Role of the Oxygen Content," *Phys. Rev. B* **38**, 7156-7159 (1988).
- K. Koyama, S. Kanno and S. Noguchi, "Electrical, Magnetic and Superconducting Properties of the High- T_c Superconductor $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}RE_xCu_3O_{8+x}$," *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1354-L1357 (1989).
- O. Eibl, "Crystal Structure of $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{1+2n+6}$ High- T_c Superconductors," *Physica C* **168**, 215-238 (1990).
- M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki, "High- T_c Phase Promoted and Stabilized in the Bi, Pb-Sr-Ca-Cu-O System," *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1041-L1043 (1988).
- C. Quitman, D. Andrich, C. Jarchow, M. Fleuster, B. Beschotem and G. Guntherodt, "Scaling Behavior at the Insulator-metal Transition in $Bi_2Sr_2(Ca_xR_{1-x})Cu_2O_{8+y}$ Where R is a Rear-earth Element," *Phys. Rev. B* **46**, 11813-11825 (1992).
- C. S. Gopinath and Subramanian, "Structure, Superconductivity and XPS Studies of the $Bi_2(Sr_{1-y}Ca_y)Cu_2O_{8+y}$ $Y_xCu_2O_{8+y}$ System," *Physica C* **218**, 117-129 (1993).
- Y. Gao, P. Pernambuco-Wise, J. E. Crow and J. O'Reilly, "Superconducting and Magnetic Phase Boundaries in $Bi_2Sr_2Ca_xM_xCu_2O_8$, with $M=Y, Gd$ and Pt ," *Phys. Rev. B* **45**, 7436-7442 (1992).
- Y. C. Lan, G. C. Che, S. L. Jia, F. Wu, H. Chen and Z. X. Zhao, "The Effect of Composition, Synthesis Conditions, Oxygen Content and F Doping on Superconductivity and Structure for R-substituted Bi-2201.," *Supercond. Sci. Technol.* **9**, 297-302 (1996).
- C. Quitman, P. Almeras, H. Berger and M. Onellion,

- "Localization Effect in Co- and Ni-doped Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8-y}," *Phys. Rev. B* **53**, 6819-6828 (1996).
17. V. P. S. Awana, Latika Menon and S. K. Malik, "Effect of Substituting Ce at the Ca Site on the High-temperature Superconductor Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8.85}," *Phys. Rev. B* **53**, 2245-2248 (1996).
 18. S. Satyavathi, K. Nanda Kishore, V. Hari Babu and O. Pena, "Systematics of the Physical Properties of Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr₂(Ca,Nd)Cu₂O₈ Compounds," *Supercond. Sci. Technol.* **9**, 93-98 (1996).
 19. A. Maeda, T. Yabe, S. Takebayashi, M. Hase and K. Uchinokura, "Substitution of 3d Metals for Cu in Bi (Sr_{0.6}Ca_{0.4})₂Cu₂O₇," *Phys. Rev. B* **41**, 4112-4117 (1990).
 20. P. Mandal, A. Poddar, B. Ghosh and P. Choudhury, "Variation of T_c and Transport Properties with Carrier Concentration in Y and Pb-doped Bi-based Superconductors," *Phys. Rev. B* **43**, 13102-13111 (1991).
 21. T. Tamgai, K. Koga, K. Suzuki, M. Ichihara, F. Sakai and Y. Iye, "Metal-insulator Transition in the Bi₂Sr₂Ca_{1-x}Y_xCu₂O_{8-y} System," *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L112-L115 (1989).
 22. W. A. Groen, P. M. Deleeuw and L. F. Feiner, "Hole Concentration and T_c in Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8.85}," *Physica C* **165**, 55-61 (1990).
 23. A. Maeda, M. Hase, I. Tsukada, K. Noda, S. Takebayashi and K. Uchinokura, "Physical Properties of Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO₇ (n=1, 2, 3)," *Phys. Rev. B* **40**, 6418-6434 (1990).
 24. V. J. Emery, "Theory of High-T_c Superconductivity in Oxides," *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2794-2797 (1987).
 25. J. E. Hirsch, "Antiferromagnetism, Localization and Pairing in a Two-dimensional Model for CuO₂," *Phys. Rev. Lett.* **59**, 228-231 (1987).
 26. H. Su, F. Vasiliu, P. Majewski and F. Aldinger, "The Influences of the Sr/Ca and Bi/Pb Ratio upon the Structural Modulation of the Bi-2212 Phase," *Physica C* **256**, 345-352 (1996).