

## Bi계 산화물 초전도체 2212상에 있어서 Bi 자리에 Ge 치환에 따른 초전도 특성

신재수\* · 이민수\*\* · 최봉수\*\* · 송승용\*\*\* · 송기영\*\*\*

\*대전대학교 이과대학 전자물리학과

\*\*대전산업대학 정보통신컴퓨터공학부

\*\*\*한남대학교 이과대학 광·전자물리학과

(2000년 4월 7일 접수)

## Superconducting Properties of Ge Substitution for the Bi Site in the 2212 Phase of Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductors

Jae-Soo Shin,\* Min-Soo Lee,\*\* Bong-Soo Choi,\*\* Seng-Yung Song\*\*\* and Young-Ki Song\*\*\*

\*Department of Electronic Physics, Taejon University, Taejon, 300-716, Korea

\*\*School of Information Communication and Computer Engineering,

Taejon National University of Technology, Taejon, 300-717, Korea

\*\*\*Department of Applied Optics and Electromagnetics, Hannam University, Taejon, 300-791, Korea

(Received April 7, 2000)

### 초 록

고상반응법(solid-state reaction)으로 산화물 초전도체  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ge}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ )을 제조하여 치환에 따른 산소량의 변화가 초전도 특성에 미치는 영향에 관하여 조사하였다. 이차 가압(intermediate press) 방법으로 제조한 시편은 온도 폭  $\Delta K$ (온셋 임계온도  $T_C^{\text{on}}$ 과 영저항 임계온도  $T_C^{\text{zero}}$ 와의 차)가 상당히 감소함을 알았으며, 80 K 단일상 고용한계는 Ge 치환량이  $x \leq 0.3$  영역임을 알았다. 고용한계 영역 내에서, Ge 치환량  $x$ 의 증가에 따라 격자상수  $c$ 가 감소함을 보였으며, 온셋 임계온도  $T_C^{\text{on}}$ 은 증가하였고, 과잉(여분) 산소량은 감소함을 보였다.

### ABSTRACT

Samples with the nominal composition,  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ge}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) were prepared by the solid-state reaction method. We have studied the effect of substitution Ge for Bi and investigated the superconducting properties by changing oxygen content with Ge substitution. It was found that temperature difference,  $\Delta K$ , between  $T_C^{\text{on}}$  and  $T_C^{\text{zero}}$  was considerably smaller in the samples prepared by the intermediate pressing method than that in the samples by the solid-state reaction method. We found the solubility limit of Ge to the 80 K single phase was around  $x = 0.3$ . Within the solubility limit, lattice constant  $c$  decreased with the increase of  $x$ . In the region of the 80 K single phase, the onset critical temperature  $T_C^{\text{on}}$  increased and excess oxygen content decreased with increase of  $x$ .

**Key words :** Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductors, 2212 phase, Ge substitution, Oxygen content

### 1. 서 론

산화물 초전도체는 구조적으로 대부분이 2차원적인 Cu-O 면을 포함하고 있으며, Cu-O 면의 홀(hole) 농도와 임계온도  $T_C$ 와의 관계가 상당히 밀접하다고 알려져 있다.<sup>1-4)</sup> 이에 따라 Cu-O 면에 홀 농도를 제어시켜, 초전도 특성에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다.<sup>5,6)</sup> 여기서 Cu-O 면의 홀수를 제어하는 방법에는 양이온을 원자가가 다른 양이온으로 치환하는 방법과 산소의 양을 변화시키는 방법 등이 이용되고 있다.<sup>7-10)</sup> Cu의 평균원자수와 산소량을 알면 초전도면인 Cu-O 면에서의 전하수송자 농도를 알 수 있으므로, 산소량을 정확히 측정하는 것은 시편의 초전도 특성을 이해하는데

매우 중요하다. 산화물 초전도체에 있어서 산소량을 측정하는 방법에는  $\alpha$ 선 공명산란법, 습식분석법(화학적정), 수소환원법(열중량분석), 불활성가스 용해법 등이 있다. 이중 비교적 간단한 측정방법은 열중량분석(TGA)과 화학적정(titration)이다.<sup>11)</sup> 이런 분석 방법 중 습식분석법(화학적정)의 한 종류인 요오드 적정(iodometric titration)법은 간단한 기본 실험기구로 실행할 수 있으며 매우 정확한 값을 얻을 수 있기 때문에 산화물 초전도체의 산소량을 구하는데 많이 사용되고 있다.

Bi-Sr-Ca-Cu-O계 산화물 초전도체는 1988년 1월에 마에다 등<sup>12)</sup>에 의해 발견된 후 결정구조에 관한 많은 연구가 수행된 결과 3가지의 초전도 상(phase)을 갖으며, 기본 결정

구조는(BiO)<sub>2</sub>층을 갖는 층상 동산화물 고온초전도체 구조로 밝혀졌다.<sup>13,14</sup> Bi계의 3가지 초전도 상은 임계온도 T<sub>C</sub>과 구성원자의 비율에 따라 (1) Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>6+δ</sub>(10 K상 또는 2201상), (2) Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub>(80 K상 또는 2212상), (3) Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+δ</sub>(110 K상 또는 2223상)으로 나누어진다.<sup>15-17</sup> 이들 3가지 초전도 상(phase)중에서 2212상이 단일상(single phase) 제조가 용이하여 구성원소 중 일부를 다른 원소로 치환하는 연구나 기초적인 물성 연구 등이 가장 많이 행해지고 있다. 특히, Bi계 2212상 있어서 +3가인 Bi 자리 일부를 +2가의 Pb로 치환시키면 온셋 임계온도 T<sub>C</sub><sup>on</sup>가 감소한다고 알려져 있다.<sup>18</sup> Pb는 Bi보다 커다란 이온반경(Pb<sup>2+</sup>: 1.20 Å, Bi<sup>3+</sup>: 0.96 Å)과 낮은 원자가(Pb<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>) 및 낮은 전기음성도를 갖고 있다. 이에 반하여 Ge는 Bi보다 작은 이온반경(Ge<sup>4+</sup>: 0.53 Å)과 높은 원자가(Ge<sup>4+</sup>, Bi<sup>3+</sup>) 및 높은 전기음성도를 갖고 있다. 이와 같이 Pb와 반대적인 물리적 특성을 갖고 있는 Ge를 Bi 자리에 치환에 따른 초전도 특성에 미치는 영향을 알아보는 것은 의미 있는 일이라 생각된다.

본 연구에서는 고상반응법(solid-state reaction)으로 +3가인 Bi 자리 일부를 +4가의 Ge로 치환한 Bi<sub>2-x</sub>Ge<sub>x</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub>(x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)의 시편을 제조하고, 시편 제조시 이차 가압의 영향을 조사하였다. 또한, 치환에 따른 결정구조의 변화와 산소량의 변화가 초전도 특성에 미치는 영향에 관하여 조사하였다.

## 2. 실험방법

이 실험에서 Bi계 산화물 초전도체 2212상의 단일상(single phase)의 시편을 얻는 것이 초전도 특성에 대한 연구의 절대적인 조건이다. 시편 제작은 고상반응법(solid-state reaction)으로 시행하였으며, 출발시약은 순도가 99.99%인 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CuO 분말을 사용하였다. 이들의 분말을 이용하여 기본식 Bi<sub>2-x</sub>Ge<sub>x</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub>(x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)의 조성이 되도록 칭량한 후 잘 혼합하였다. 혼합한 시료를 전기로에 넣어 공기 중 830°C에서 12시간동안 1차 하소하였다. 1차 하소된 시료를 다시 잘 혼합하여 성형기에 넣고 8톤의 압력으로 30분 동안 가해 시편을 만든 후, 공기 중 850~860°C에서 20시간 동안 2차 소결한 후 상온까지 천천히 냉각시켰다. 이 시편을 다시 성형기에 넣어 이차 가압(intermediate press)한 후 최종적으로 열처리한다. 여기서 이차 가압이란 2차 소결한 시편을 그대로 다시 한번 성형기에 넣고 8톤의 압력으로 10분 동안 가해 시편을 만드는 것을 말한다. 일반적으로 고상반응법으로 제조한 Bi계 2212상의 시편인 경우, ρ-T(전기저항의 온도의존성) 측정결과를 보면, 영저항 임계온도 T<sub>C</sub><sup>zero</sup> 부근에서 잔류저항에 의해서 ΔK의 온도 폭이 크게 나타나고 있다. 이 온도 폭 ΔK를 줄이기 위하여 이차 가압 방법으로

시편을 제조하였다. 제조한 시편의 결정구조를 알아보기 위하여 X-선 회절무늬를 조사하였다(Rigaku, RINT, Japan). 측정조건은 가속전압이 30 kV이고 전류는 16 mA이었으며, 사용한 타겟트는 Fe이며 산란각(2θ)은 3°에서 80°까지 측정하였다. X-선 회절상의 밀러지수를 토대로 코첸의 방법을 이용하여 컴퓨터로 격자상수를 계산하였다. 제조한 시편에 대한 표면의 미세구조를 알아보기 위해 SEM 관찰을 하였다. 초전도특성은 통상의 직류 4 단자법에 의한 전기저항을의 온도의존성을 측정하여 알아보았다. 이때, 전극은 인듐을 이용하여 금선을 연결시켜 사용하였다. 또한, 제조한 시편의 산소량은 요오드 적정(iodometric titration)법을 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub> 시편의 전기저항의 온도의존성(ρ-T)을 측정된 결과를 나타내고 있다. 일반적인 방법으로 제조한 시편(○)의 경우 영저항 임계온도 T<sub>C</sub><sup>zero</sup>가 약 54 K로 나타났으며, 영저항 임계온도 T<sub>C</sub><sup>zero</sup> 가까이에서 잔류저항이 길게 생긴 것을 알 수 있다. 여기서 일반적인 방법이란 혼합한 분말을 공기중 830°C에서 12시간 동안 1차 하소한 후, 다시 갈아 시편(bulk)으로 만들어 공기중 850~860°C에서 20시간 동안 2차 소결한 시편을 말한다. 이차 가압 방법으로 제조한 시편(●)의 경우는 영저항 임계온도 T<sub>C</sub><sup>zero</sup> 값이 약 64 K로 일반적인 방법으로 제조한 시편보다 약 10 K 정도 높게 나타나고 있으며, ΔK의 크기가 상당히 작아졌음을 알 수 있었다.

Fig. 2는 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub> 시편 제조에 있어서 일반적인 방법으로 제조한 시편(a)과 이차 가압 방법으로 제조한 시편(b)의 시편 표면에 대한 각각의 SEM 사진이다. 시편(a)은 초전도 세라믹 물질의 전형적인 미세구조를 나타내고 있다. 그러나, 이차 가압 방법으로 제조한 시편(b)의 경우는 시편

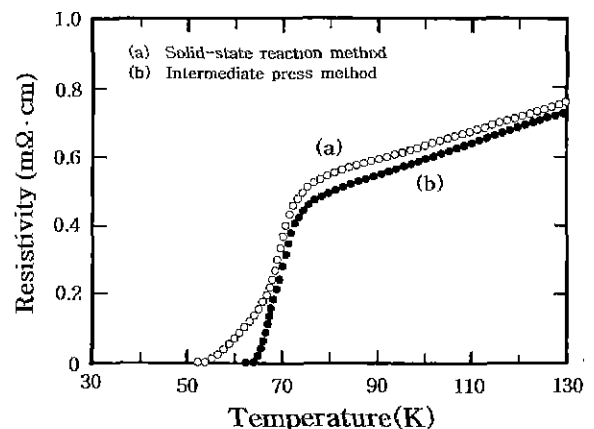


Fig. 1. The temperature dependence of the electrical resistivity in Bi<sub>2-x</sub>Ge<sub>x</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub>: (a) solid-state reaction method and (b) intermediate press method.

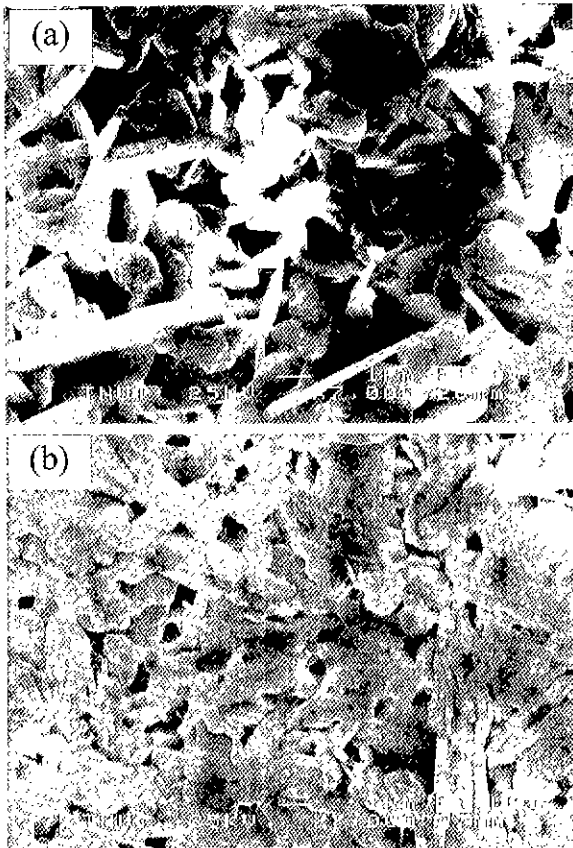


Fig. 2. SEM micrographs of the surfaces of samples prepared by (a) solid-state reaction method and (b) intermediate press method.

(a)에 비하여 전체적으로 치밀화가 일어났으며 입자(grain)들의 정렬이 보다 방향성을 가짐을 관찰할 수 있었다. 따라서, Fig. 1에서 이차 가압 방법으로 제조한 시편이 영저항 임계 온도  $T_C^{zero}$  부근에서 잔류저항이 짧게 나타나고  $\Delta K$ 의 크기가 감소되는 것은 시편 표면의 전체적인 치밀화 및 입자 배열의 방향성 등의 영향을 받고있다고 생각된다.<sup>19,20)</sup>

Fig. 3은 이차 가압 방법으로 제조한 시편들의 치환량  $x$ 의 변화에 따른 X선 회절무늬를 나타내고 있다. 그림에서 보듯이,  $x \leq 0.3$  영역에서의 모든 회절 무늬들은 이 시편이 전형적인 2212상의 단일상임을 보이고 있다.  $x=0.4$ 에서는 전형적인 Bi계 2212상의 피크가 아닌 미세한 불순물(2201상, CuO 등) 피크가 나타나기 시작하여,  $x=0.5$ 에서는 불순물 피크의 양이 많아짐을 알 수 있다. 따라서 Bi를 Ge으로 치환했을 때 2212상의 단일상 고용한계는  $x \leq 0.3$  영역임을 알 수 있었다.

Fig. 4는 Fig. 3의 Ge 치환량  $x$ 의 변화에 따른 X선 회절상으로부터 계산된 격자상수  $a$ ,  $c$ 의 변화를 나타내고 있다. 그림에서 보듯이, 단일상 고용한계인  $x \leq 0.3$  영역에서는 치환량  $x$ 의 증가에 따라 격자상수  $a$ 는 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 이에 반하여 격자상수  $c$ 는 치환량  $x$ 의

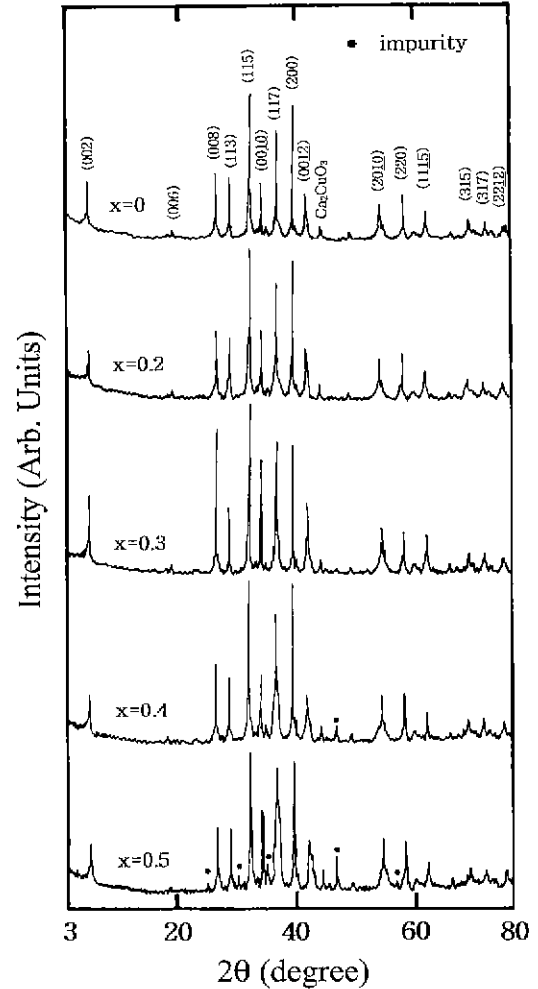


Fig. 3. The X-ray diffraction patterns of various  $Bi_{2-x}Ge_xSr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  samples with different  $x$  values.

증가에 따라 거의 일직선으로 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 치환에 따른 격자상수  $c$ 의 감소하는 원인은 이온반경의 차이에서 찾아볼 수 있다. 즉, +4가인 Ge의 이온반경(0.53 Å)이 +3가인 Bi의 이온반경(0.96 Å) 보다 작기 때문에 이온반경이 작은 Ge의 증가에 따라 격자상수  $c$ 가 감소한다고 생각할 수 있다.

Fig. 5는 이차 가압 방법으로 제조한 시편의 Ge 치환량,  $x$ 의 변화에 따른 온셋 임계온도  $T_C^{on}$ 의 변화를 나타내고 있다. 단일상 고용한계인  $x \leq 0.3$  영역에선 치환함에 따라 온셋 임계온도  $T_C^{on}$ 은 증가를 보이는데,  $0 \leq x \leq 0.2$  영역에서는 약 9 K 정도의 온셋 임계온도  $T_C^{on}$  상승을 보이며 증가하였고,  $x \geq 0.2$  영역에는 거의 일정하게 됨을 알 수 있었다.

Fig. 6은 이차 가압 방법으로 제조한 시편의 Ge 치환량  $x$ 의 변화에 따른 산소량의 변화를 나타내고 있다. 그림에서 검은 점(●)은 요오드 적정법으로 측정된 시편 속 산소량의 변화를 나타낸 것이고, 실선은 Bi를 +3가로, Cu를 +2가,

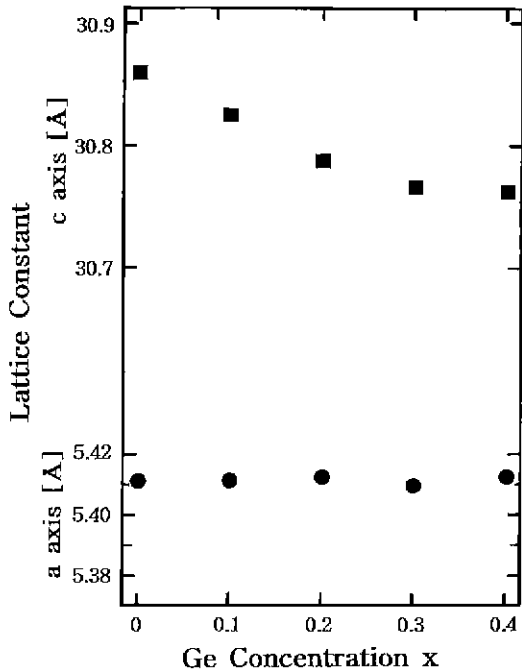


Fig. 4. The Ge concentration dependence of the lattice constants in  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ge}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ .

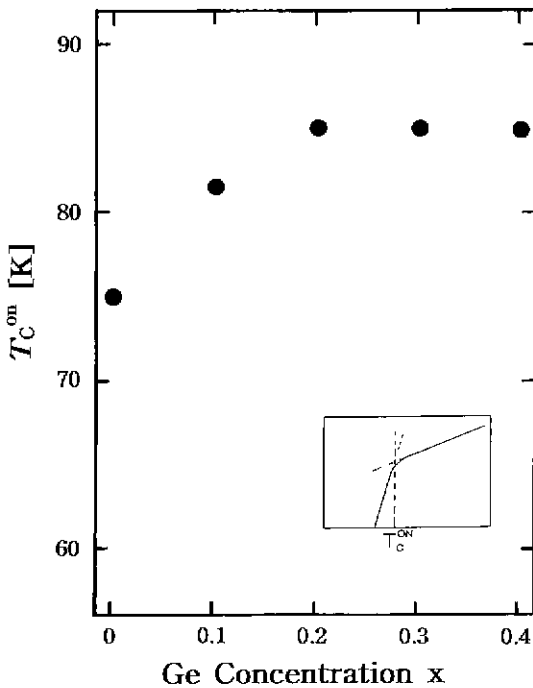


Fig. 5. The Ge concentration dependence of the  $T_C^{\text{on}}$  in  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ge}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ .

Ge를 +4가로 보았을 때 이론적으로 계산한 산소량의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이, 치환량 x의 증가에 따라 산소량 자체는 증가를 보였으나 과잉(여분) 산소량(측정한 산소량에서 이론적으로 계산한 산소량을 뺀 산소량)은

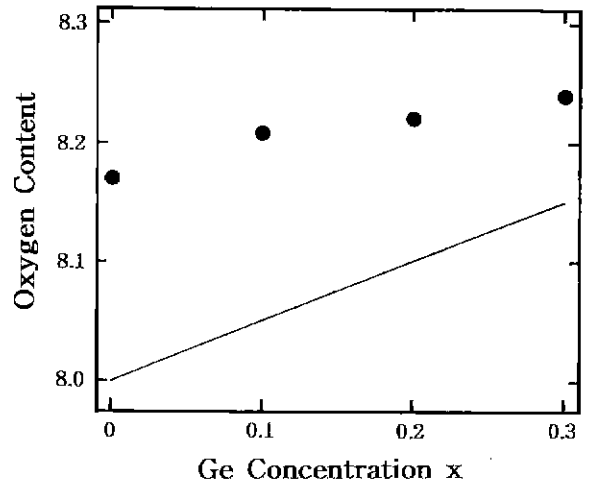


Fig. 6. The Ge concentration dependence of the oxygen content in  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ge}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ .

감소를 보였다. 과잉(여분)산소가 캐리어 농도에 반영되고 있다고 생각하면,  $x=0$ 에서 산소가 과량(과하게) 도핑되어 있다고 볼 수 있다. 결국 Ge의 농도가 증가함에 따라 과잉(여분)산소가 감소하게 되어 최적의 산소량에 가깝게 접근하게 되고, 이에 따라 캐리어 농도도 감소하여 최적치에 접근하게 되어 온셋 임계온도  $T_C^{\text{on}}$ 이 상승하게 된다고 생각할 수 있다.<sup>8,21,22)</sup>

#### 4. 결 론

본 연구에서는 고상반응법(solid-state reaction)으로 +3가인 Bi 자리 일부를 +4가의 Ge로 치환한  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ge}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ )의 시편을 제조하여 이차 가압 효과를 알아보았고, 치환에 따른 산소량의 변화가 초전도 특성에 미치는 영향에 관하여 조사하였다.

1. 시편 제조시 이차 가압 방법으로 시행함으로써  $\Delta K$ (온셋 임계온도  $T_C^{\text{on}}$ 과 영저항 임계온도  $T_C^{\text{zero}}$ 와의 차)의 크기를 감소시킬 수 있었다. 이는 이차 가압을 함으로서 시편의 표면이 전체적으로 치밀하게되며 입자의 배열이 방향성을 나타냄에 따른 영향으로 볼 수 있다.

2. 치환에 따른 80 K 단일상의 고용한계는  $x \leq 0.3$  영역이었으며, 고용한계 영역 내에서 치환량의 증가에 따라 격자상수 c는 감소하였으며, 격자상수 a는 거의 변화가 없이 일정함을 보였다. 격자상수 c의 감소하는 원인은 이온반경이 작은 Ge(0.53 Å)에 이온반경이 큰 Bi(0.96 Å)를 치환함에 따른 영향이라 생각할 수 있다.

3. 치환량 x의 증가에 따라 온셋 임계온도  $T_C^{\text{on}}$ 은  $0 \leq x \leq 0.2$  영역에서는 약 9 K 정도의 상승을 보이며 증가하였고,  $x > 0.2$  영역에는 거의 일정하게 됨을 알 수 있었다.

4. 치환량 x의 증가에 따라 산소량 자체는 증가를 보였으나 과잉(여분) 산소량은 감소를 보였다.

## REFERENCES

1. N. Nucker, J. C. Fuggle, P. J. Durham and W. M. Temmerman, "Evidence for Holes on Oxygen Sites in the High- $T_c$  Superconductors  $La_{2-x}SrCuO_4$  and  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ ," *Phys. Rev.*, **B 37**, 5158-5163 (1988).
2. J. B. Torrance, Y. Tokura, A. I. Nazzal, 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. Lett.*, **61**, 1127-1130 (1988).
3. 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  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ ," *Nature*, **327**, 310-312 (1987).
4. 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).
5. R. Yoshizaki, Y. Saito, Y. Abe and H. Ikeda, "Superconducting and Magnetic Properties of  $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_y$  ( $0 \leq x \leq 1$ )," *Physica. C* **152**, 408-412 (1988).
6. P. Mandal, A. Paddar and B. Ghosh, "Variation of  $T_c$  and Transport Properties with Carrier Concentration in Y- and Pb-doped Bi-based Superconductors," *Phys. Rev.*, **B 43**, 3102-3111 (1991).
7. Y. Y. Xue, P. H. Hor, Y. Y. Sun, Z. J. Huang, L. Gao, R. L. Meng, C. W. Chu, J. C. Ho and C. Y. Wu, "The Study and Formation of the Antiferromagnetic Insulators  $Bi_2(Gd_{1-x}Ca_x)_ySr_2Cu_2O_8$ ," *Physica. C* **158**, 211-216 (1989).
8. T. Tamegai, K. Koga, K. Suzuki, M. Ichihara, F. Sakaki and Y. Iye, "Metal-Insulator Transition in the  $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+y}$  System," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L112-L115 (1989).
9. K. Koyama, S. Kanno and S. Noguchi, "Electrical, Magnetic and Superconducting Properties of the High- $T_c$  Superconductor  $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}RE_xCu_2O_{8+\delta}$ ," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L1354-L1357 (1989).
10. Y. Tokura, J. B. Torrance, T. C. Huang and A. I. Nazzal, "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).
11. 前野悦輝, 寺岡秀樹, 松態訓子, "實驗ノート, 簡単にできる銅酸化物超伝導体の酸素含有量決定," 固体物理(日本アグネ技術センター) **26**卷 **1**號, 235 (1991).
12. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, "A New High- $T_c$  Oxide Superconductor without a Rare Earth Element," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L209-L210 (1988).
13. Y. Syono, K. Hiraga, N. Kobayashi, M. Kikuchi, K. Kusaba, T. Kajitani, D. Shindo, S. Hosoya, A. Tokiwa, S. Terada and Y. Muto, "An X-ray diffraction and Electron Microscopic Study of a New High- $T_c$  Superconductor Based on the Bi-Ca-Sr-Cu-O System," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L569-L572 (1988).
14. T. Kajitani, K. Kusaba, M. Kikuchi, N. Kobayashi, Y. Syono, T. B. Williams and M. Hirabayashi, "Structural Study on High- $T_c$  Superconductor  $Bi_{2-x}(Ca, Sr)_3Cu_{2+x}O_{9-y}$ ," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L587-L590 (1988).
15. H. Sawa, H. Fujiki, K. Tomomoto and J. Akimitsu, "Crystal Substructure of Bi-Sr-Ca-Cu-O System," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L830-L831 (1988).
16. K. Imai, I. Nakai, T. Kawashima, S. Sueno and A. Ono, "Single Crystal X-ray Structure Analysis of  $Bi_2(Sr,Ca)_2CuO_x$  and  $Bi_2(Sr,Ca)_3Cu_2O_x$  Superconductors," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1661-L1664 (1988).
17. J. M. Tarascon, P. Barboux, G. W. Hull, R. Ramesh, L. H. Greene, M. Giroud, M. S. Hedge and W. R. McKinnon, "Bismuth Cuprate High- $T_c$  Superconductors Using Cationic Substitution," *Phys. Rev.*, **B 39**, 4316-4326 (1989).
18. K. Koyama, S. Kanno and S. Noguchi, "Electrical, Magnetic and Superconducting Properties in  $Bi_{2-x}Pb_xSr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ ," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L420-L422 (1990).
19. Y. Nagai and K. Tsuru, "Improvement of Surface Flatness on BiSrCaCuO Film," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L1970-L1972 (1989).
20. N. Murayama, E. Sudo, M. Awano, K. Kani and Y. Torii, "Densification and Grain-Oriented of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductor by Hot-Pressing," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1856-L1858 (1988).
21. H. Ikuta, T. Kishimoto, H. Enomoto, J. S. Shin and H. Ozaki, "X-ray Photoemission Spectroscopy Study on  $Bi_2Sr_{2-x}Ca_{1+x}Cu_2O_{8+\delta}$ ," *Phase Transition*, **42**, 1-5 (1993).
22. J. S. Shin and H. Ozaki, "A Study of the Mutual Substitution State of Sr, Ca in  $Bi_2Sr_{2-x}L_{x+3}Ca_{1+x}Cu_2O_{8+\delta}$  Films Prepared by LPE Method," *Kor. J. of Materials Research*, **8**, 925-930 (1998).