

Effects of Ga doping on the superconducting properties of $(B_{1-x}Ga_x)(Ba_{1.25}Sr_{0.75})(Ca_{0.5}Er_{0.5})Cu_2O_z$

Ho Keun Lee*

Kangwon National University, Chuncheon, Korea

(Received 11 December 2023; revised or reviewed 27 December 2023; accepted 28 December 2023)

Abstract

We have investigated the behavior induced by Ga substitution in B-1212 system and observed an anomalous superconductor-like resistivity drop with an onset near 260 K and an offset at 248 K in the nominal $(B_{0.65}Ga_{0.35})(Ba_{1.25}Sr_{0.75})(Er_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_z$ compound. However, this property degraded with repeated cycling. Systematic studies of the superconducting properties of the $(B_{1-x}Ga_x)(Ba_{1.25}Sr_{0.75})(Er_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_z$ compounds are reported and discussed in the context of the anomalous resistivity transition.

Keywords: elemental substitution, B-1212, Ga substitution, onset transition near 260 K

1. 서 론

구리 산화물에 근거한 고온 초전도체 연구는 1986 년 IBM Zurich 연구소의 Alex Muller 박사와 George Bednorz 박사가 Ba를 치환한 La_2CuO_4 계에서 최고 약 35 K의 초전도 전이 가능성 발견을 보고하면서 시작되었다 [1]. 이 후 마이스너 효과를 포함한 초전도 특성이 확인되고 [2], 여러 원소의 치환연구로 새로운 초전도체가 발견되면서 본격적으로 활발한 연구가 진행되어왔다. 구리산화물 초전도체는 그 최초 발견 후 약 37년이 지난 현 시점에도 상압에서 합성이 가능하고 액체 질소 온도의 끓는점 (77.46 K) 보다 높은 초전도 특성을 보이는 유일한 초전도물질이다. 현재 보고된 최고 임계온도는 약 134 K이며, $HgBa_2Ca_2Cu_3O_z$ (Hg-1223)계 [3]에서 관측되었다.

구리 산화물 초전도체는 그 분류 방법에 따라 차이가 있겠지만 약 200 종 이상의 새로운 구리산화물 초전도체가 보고된 것으로 알려져 있다 [4]. 그 조성은 대체로 $M_xA_2Q_{n-1}Cu_nO_{2n+x+2}$ ($M = Cu, Bi, Tl, Hg, x = 0, 1$ 또는 $2, A = Ba, Sr, Ca, Q = Ca, Y$ 또는 희토류 원소)로 나타낼 수 있으며, 각 조성은 양이온의 정수를 바탕으로 M-1212, M-2212, M-1223 초전도체 등으로 줄여서 명명되고 있다. 이들 구리산화물 초전도체는 구조적으로 전하보관블록으로 부르는 $[(AO)(MO)_x(AO)]$ 블록과 초전도현상이 발생하는 활성블록 $\{(CuO_2)[Q(CuO_2)]_{n-1}\}$ 이 교대로 층구조를 형성하고 있으며, 전하보관블록의 홀이 활성블록의 CuO_2 층으로 이동하여 초전도 특성이 나타나는 것으로 분석되고 있다. 구리산화물 초전도체의 임계온도는 각 조성의 초전도체 계에서, CuO_2 층 당의 홀농도에 따라 체계적으로 변화되는 특성을 보여주며, CuO_2 층 당의 평균적 홀농도가 약 0.16일 때 최고의 임계온도를 나타낸다. 각 계의 초전도 임계온도는 홀농도와 역 이차함수의 관계가 있음이 밝혀졌다[5]. 홀농도를 변화시키는 방안으로 여러 양이온과 음이온의 치환이 시도되어 왔다 [4, 6]. 대부분의 치환연구에서 홀농도를 증가시키는 것 보다는 홀농도를 감소시키는 것이

상대적으로 쉽다. 따라서 앞에서 언급된 조성에서 전하보관층(블록)이 활성층(블록)으로 과잉의 홀을 공급하는 특성이 있을 때 치환을 통해 홀농도를 최적화하여 초전도 특성을 관측하기가 용이하다. 현재까지의 연구결과, Cu-O, Bi-O, Tl-O 및 Hg-O 층 등의 전하보관층이 홀을 활성층으로 잘 전달하며, 최고 임계온도도 이들 전하보관층의 종류가 상당한 영향을 미치는 것으로 평가된다.

한편 최초로 액체질소 온도 이상의 임계온도 특성을 나타낸 고온 초전도체인 $CuBa_2YCu_2O_7$ (Cu-1212 또는 Y-123) 초전도체의 경우 원소 치환을 하지 않은 경우 최고 임계온도가 약 93 K를 나타낸다. 이 조성의 초전도체에 여러 원소 치환을 연구한 결과는 임계온도가 거의 모든 경우 상대적으로 감소함이 밝혀졌다 [4]. 이 결과는 임계온도의 획기적 변화는 전하보관층의 부분적 원소 치환으로는 용이하지 않음을 시사한다. 현재 구리산화물의 초전도 임계온도 특성을 정량적으로 설명하거나 예측하는 이론적 모형이 정립된 상태는 아니나 실험적 결과의 설명에서 종래의 이론적 모형인 전하와 포논의 상호작용도 적어도 일부 중요한 영향을 미칠 수 있다는 주장도 있다 [7, 8]. 이 경우 전하보관층 원소의 질량이 작을수록 임계온도 특성이 향상될 가능성이 높다고 생각할 수 있다.

상기의 관점에서 우리는 Cu-1212 계의 전하보관층의 Cu 대신 가벼운 원소 치환을 검토해왔으며, 이 과정에서 B 치환특성에 대해 연구해왔다. 관련 연구로 Zhu 등[9]은 Cu-1212 계에서 B를 부분 치환한 $(B_{0.5}Cu_{0.5})(Sr_{2-x}Ba_x)YCu_2O_7$ 계[6]의 경우 $x = 1.2$ 일 때 51 K의 최고의 초전도 임계특성이 관측됨을 보고했다. Ku 등 [10] 등은 $(B_{0.5}Cd_{0.5})(Sr_{2-x}Ba_x)YCu_2O_7$ 계의 연구를 통해 $x = 0.6$ 일 때 60 K의 최고 임계온도 특성을 보임을 보고했다. Che 등[11]은 $(B_{0.5}Cu_{0.5})SrBa(R_{0.6}Ca_{0.4})Cu_2O_7$ 조성에서 $R = Y, Ho, Er, Tm, Yb$ 인 경우 약 75 K의 초전도 특성이 관측됨을 보고했다. 한편 $CuSr_2YCu_2O_7$ 계의 경우 Cu 대신 B를 완전히 치환하는 경우 상압에서 단일상 합성이 용이하지 않았다. Ono 등 [12, 13] 은 2 GPa의 고압을 이용해 $BSr_2(Ho_{1-x}Ca_x)Cu_2O_7$ 계 및

* Corresponding author: hkleee221@kangwon.ac.kr

($B_{0.8}Cu_{0.2}Sr_2(Yb_{0.46}Ca_{0.52})Cu_2O_7$ 계에서 각각 최고 36 K 및 60 K의 초전도 특성을 관측한 바 있다. 본 연구에서는 ($B_{1-x}Ga_x)(Sr_{2-y}Ba_y)(Er_{1-z}Ca_z)Cu_2O_7$ 계 조성으로 상압 합성한 시편에 대한 연구를 수행해 왔으며 이 과정에서 ($B_{0.65}Ga_{0.35})(Ba_{1.25}Sr_{0.75})(Er_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_z$ 조성 시편에서 약 260 K의 초전도 유사 전이 특성을 관측하여 이 결과를 보고하며, 관련해서 이 계에서 B 과 Ga의 역할을 보다 명확히 이해하기 위해 ($B_{1-x}Ga_x)(Ba_{1.25}Sr_{0.75})(Er_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_z$ 조성 시편의 상형성 및 초전도 특성을 연구한 결과를 보고한다.

2. 실험방법

시편은 고상 반응법으로 합성했으며, ($B_{1-x}Ga_x)(Sr_{2-y}Ba_y)(Er_{1-z}Ca_z)Cu_2O_7$ 계 조성의 시편에 대해 연구했다. 출발 물질은 3N 이상의 B_2O_3 , Ga_2O_3 , $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$, CuO 분말을 조성에 맞추어 질량을 측정하고 마노유발을 이용해 잘 갈아 혼합했다. 잘 혼합된 시편은 펠렛 형태로 성형하여 900 °C 에서 10 - 12 시간 공기중에서 열처리했다. 그 후 시편을 다시 갈고 펠렛 형태로 성형한 후 930 °C에서 공기 또는 산소 분위기에서 12 - 20 시간 열처리하고 냉각 때는 전기로에서 천천히 온도를 낮추었다.

시편의 상형성 특성과 구조 분석은 고분해 X-선 회절 분석 장치 ($K\alpha$ 선 이용)를 이용해 상온에서 측정한 회절 데이터를 이용했다. 시편의 결정상수는 회절 피크의 밀러지수 값을 이용해 최소 자승법으로 분석되었다. 시편의 비저항 특성은 소결된 시편을 직육면체 형태 (약 $3 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$)로 절단한 후, 4 단자 접점법을 이용해 측정했다. 이 때 사용된 전류는 대표적으로 1-10 mA였으며, 필요에 따라 0.5 - 50 mA의 전류를 흘려 측정하기도 했다. 전극은 구리선을 시편에 은접착제를 이용해 연결했다. 시편의 홀농도 분석은 상온 열기전력 측정 데이터를 이용했으며, T-형 열전대를 이용해 미분 방법 [14]으로 측정했다.

3. 실험결과 및 논의

Fig. 1의 결과는 앞에서 언급한 바와 같이 ($B_{1-x}Ga_x)(Ba_{2-y}Sr_y)(Er_{1-z}Ca_z)Cu_2O_7$ 조성의 시편을 합성하고 상형성 및 초전도 특성을 검토하는 과정에서 관측된 ($B_{0.65}Ga_{0.35})(Ba_{1.25}Sr_{0.75})(Er_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_z$ 조성 시편의 비저항 특성을 나타낸다. Fig. 1의 결과는 매우 높은 초전도 전이 특성으로 볼 수 있는 비저항 특성을 보여준다. 비저항의 전이 시작온도는 최고 262 K였으며, 비저항이 실험 오차 내로 0이 되는 온도는 248 K였다. 저항이 0이 되는 특성은 헬륨 냉동기의 측정한계인 약 10 K까지 일정하게 관측되었다. 비균질한 시편에 대해 비저항을 측정하면 때로 측정 전류값에 따라 (전류값이 $10 \mu A$ 정도로 작을 때) 비저항 특성이 다르게 관측되는 경우도 있다. 우리는 이 측정이 측정상의 문제나 오류에 기인하는가를 알기 위해 전류를 1-50 mA의 영역에서 변화시키며 측정했으나 총 4회에 걸쳐 같은 결과를 얻었다. Fig. 1의 결과는 이 시편 크기에서 통상적으로 사용되는 1 - 10 mA의 전류보다 높은 30 mA의 큰 전류로 측정되었으며, 매우

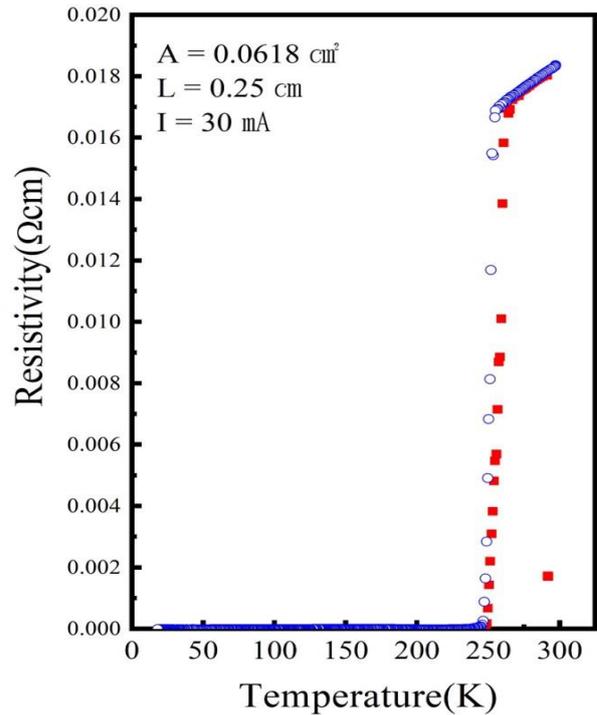


Fig. 1. Temperature dependence of the electrical resistivity for the as-prepared ($B_{0.65}Ga_{0.35})(Ba_{1.25}Sr_{0.75})(Er_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_z$ sample. An anomalous resistivity transition with an onset near 260 K was repeatedly observed.

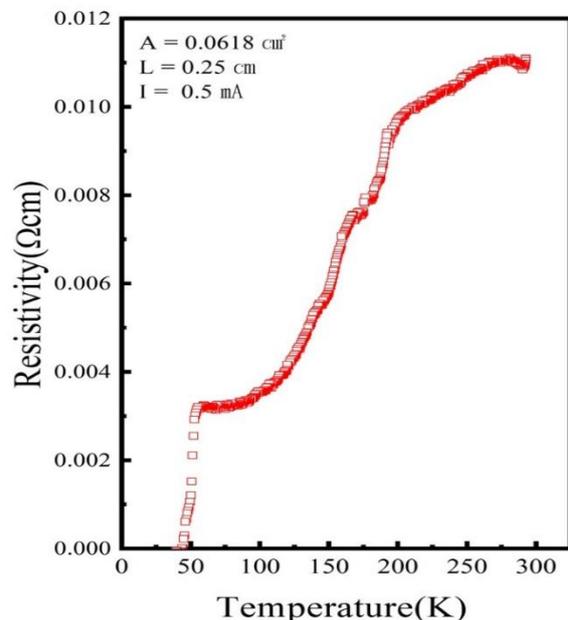


Fig. 2. Degradation of the electrical resistivity for the ($B_{0.65}Ga_{0.35})(Ba_{1.25}Sr_{0.75})(Er_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_z$ sample. This data was taken four days after the initial sample was repeatedly characterized.

재현성이 있는 것으로 판단하고 일방으로 재실험을 통해 시편의 재현성을 검토했다. 그러나 불행히도 재현성을 확인하지는 못했으며, 약 200 - 260 K 근처에서 작은 kink 현상은 때로 관측했다. 상기의 실험 후 측정장치에 보관된

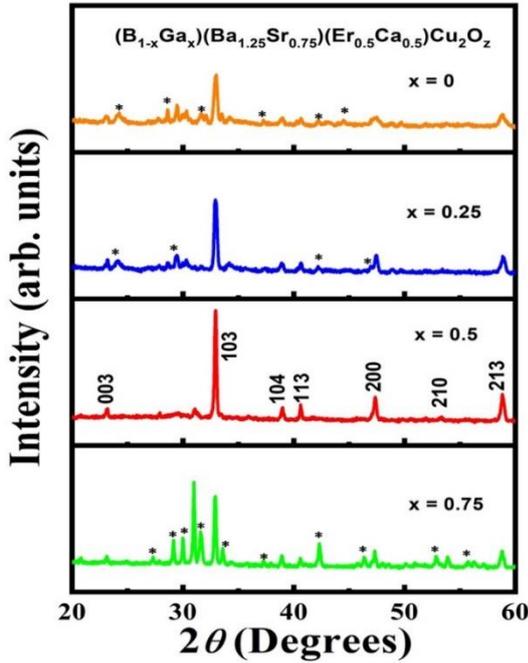


Fig. 3. Powder XRD patterns for the $(B_{1-x}Ga_x)(Ba_{1.25}Sr_{0.75})(Er_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_z$ samples. Peaks due to unknown impurity phases are marked with asterisks.

시편에 대해 4일이 경과한 후에 다시 비저항을 측정된 결과가 Fig. 2에 나타나 있다. 비저항 측정결과는 약 246 K, 198 K, 168 K, 143 K, 99 K, 55 K, 46K 등에서 초전도 전이 형태의 kink 가 관측되었다. 이러한 비저항 특성의 변화 요인은 명확히 규명되지 못했으나 공기 중 노출에 의한 물질 특성의 변화, 또는 높은 전류의 측정과 사이클링 측정에 기인한 특성 변화 등에 기인하지 않았을까 생각 중이다.

상기의 실험 결과는 B 대신 일부 Ga를 치환한 시편에서 관측된 결과이므로, B 과 Ga의 역할을 보다 명확히 이해하기 위해 $(B_{1-x}Ga_x)(Ba_{1.25}Sr_{0.75})(Er_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_z$ 조성 시편을 합성하고 그 특성을 조사했다.

Fig. 3의 결과는 $(B_{1-x}Ga_x)(Ba_{1.25}Sr_{0.75})(Er_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_z$ 조성 시편을 합성한 후 측정된 X-선 회절 패턴을 보여준다. 회절 패턴은 Ga의치환량이 증가될 때 상의 순도가 높아 졌으며, $x = 0.5$ 일 때 거의 단일상의 1212상의 패턴을 보여주었으며, X-선 회절 피크는 정방(tetragonal)구조로 밀러지수 매김할 수 있었다. 그림에는 또한 Ga의치환량이 0.5 보다 증가하면 불순물상이 크게 증가함도 보여준다. 이 결과는 이 계에서 단일상을 형성하기 위해서는 매우 제한된 범위의 Ga 치환이 요구됨을 보여준다. Fig. 4의 결과는 Fig. 3에서 관측된 1212 상 회절 피크를 이용해 최소 자승법으로 분석된 격자상수의 변화를 보여준다. Ga 치환으로 회절상의 특성이 향상되는 $x = 0.5$ 까지는 a 축의 길이는 증가하고 c 축의 길이는 감소하는 체계적 변화를 보여주었다.

Fig. 5의 결과는 $(B_{1-x}Ga_x)(Ba_{1.25}Sr_{0.75})(Er_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_z$ 조성 시편의 비저항 특성을 보여준다. Ga의 치환량이 $x = 0.5$ 까지 증가될수록 비저항은 전체적으로 감소하고, 임계온도는 증가되었으며, 저항이 0 이 되는 온도는 $x = 0, 0.25$ 및 0.5 일 때 각각 60 K, 72 K 및 77 K 였다. 77 K의 임계 특성은 B을 일부 치환해 관측된 최고 임계온도 75 K [11]보다 높은 결과이다. Ga

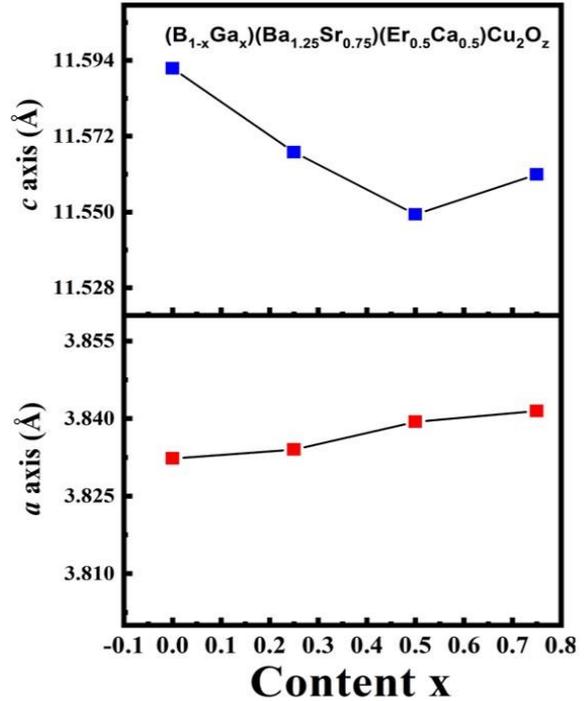


Fig. 4. Variation of the lattice parameters with Ga content, x for the $(B_{1-x}Ga_x)(Ba_{1.25}Sr_{0.75})(Er_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_z$ samples.

치환량이 0.75 일 때는 다시 비저항이 크게 증가하고 임계온도는 크게 감소했다. 특히 $x = 0.75$ 인 시편의 경우 상온의 비저항이 약 $4 \Omega cm$ 로 크게 관측되었는데, 이는 Fig. 3의 결과와 비교해보면 불순물의 증가와 관련되는 것으로 평가된다. 참고로 $x = 1.0$ 의 경우 반도체적인 비저항 특성을 보여주었다. 대체로 측정된 비저항 값이 구리산화물 초전도체에서 관측되는 최적의 비저항 값인 1-10 m Ωcm 보다 크게 관측되었으며, 이는 이 계의 경우 불순물상이 잘 형성되고 제한된 조성에서 단일상이 형성되는 특성과 조성 및 산소량이 최적화되지 않은 것과 연관되는 것으로 판단된다.

따라서 이 결과는 향후 여러 조건을 향상시키면 임계 특성이 보다 향상될 것으로 예상된다. 특히 1212 계에서 TI 및 Hg 계를 제외하고 77 K 이상의 임계온도를 나타내는 초전도체 합성이 용이하지 않음을 고려할 때 (B,Ga)-1212 계는 액체질소 온도 이상에서 초전도성이 발현될 매우 유망한 물질로 간주된다. 초전도 임계온도의 변화는 구리 산화물의 경우 홀농도의 변화와 매우 밀접한 연관이 있는 것으로 알려져 있으므로, 상온 열기전력 측정으로 홀농도의 변화를 조사했다.

Fig.6는 $(B_{1-x}Ga_x)(Ba_{1.25}Sr_{0.75})(Er_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_z$ 시편의 상온 열기전력 측정 결과를 보여준다. 상온 열기전력은 Ga의 치환량이 $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ 및 1.0일 때 각각 $-5.3 \mu V/K, -2.5 \mu V/K, +8.1 \mu V/K, -561.6 \mu V/K$ 및 $-454.4 \mu V/K$ 였다. 구리산화물 초전도체의 홀농도가 과잉 상태 일 때는 음의 열기전력을 나타내며, 홀농도가 감소할수록 양의 값으로 증가하며, 최적의 홀 상태 (홀 농도가 0.16임)에서는 +1 내지 +2 $\mu V/K$ 의 열기전력을 보인다 [5]. 따라서 Fig. 6의 결과는 Ga을 치환하지 않은 시편은 과잉의 홀 농도 상태이며 Ga 치환으로 홀농도가 감소되어 최적의 상태로 근접해 임계온도가 향상되는 것으로 설명된다. 그런데 Ga 이 0.75 또는

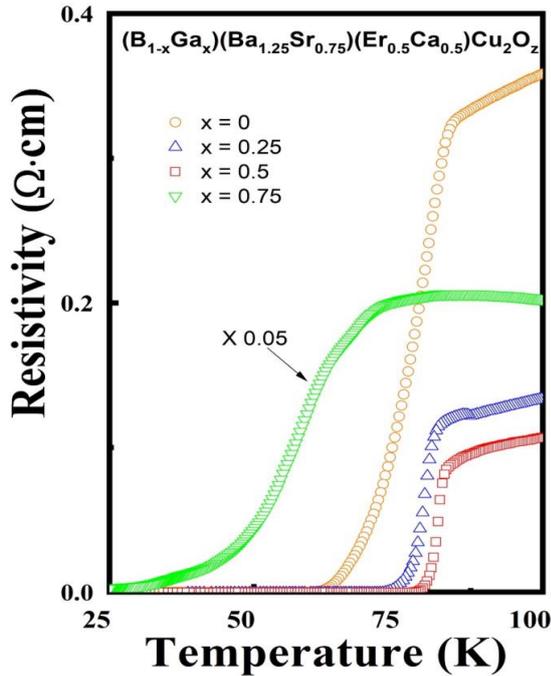


Fig. 5. Temperature dependence of the electrical resistivity for the $(B_{1-x}Ga_x)(Ba_{1.25}Sr_{0.75})(Er_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_z$ samples.

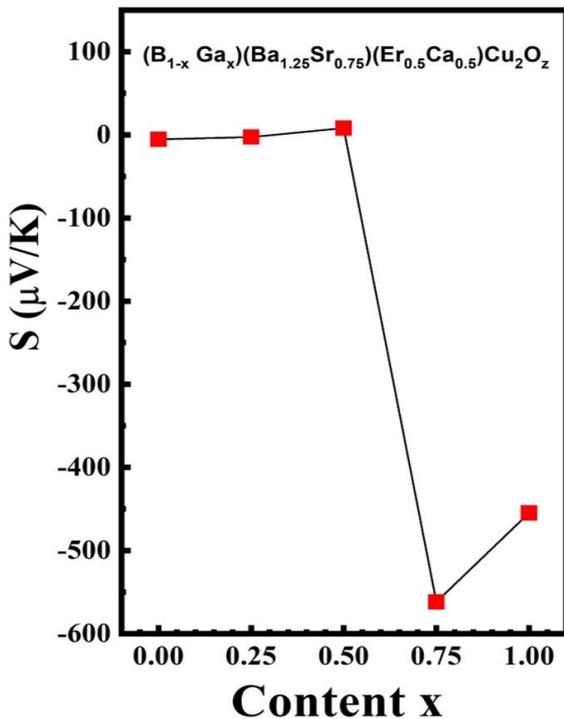


Fig. 6. Room-temperature thermoelectric power for the $(B_{1-x}Ga_x)(Ba_{1.25}Sr_{0.75})(Er_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_z$ samples.

1.0 일 때는 다시 열기전력이 음의 값으로 크게 감소했다. 홀에 기반한 구리산화물 초전도체의 경우 열기전력은 저항이 증가될 수록 크게 증가되는 특성 [5]을 보이므로 $x = 0.75$ 및 1.0 인 시편의 열기전력이 크게 증가한 것은 아마도 새로운 형성되는 불순물상이나 Ga에 기반한 새로운 물질에 기인한 저항의 증가에 기인하는 것으로 보인다.

$(B_{1-x}Ga_x)(Ba_{1.25}Sr_{0.75})(Er_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_z$ 시편의 연구 결과, Ga을 치환하지 않은 시편의 경우 과잉 홀 상태에 있으며, Ga 치환이 홀농도의 최적화 및 1212 상의 순도를 향상시키는 역할을 함을 알 수 있었다. 그러므로 $(B_{0.65}Ga_{0.35})(Ba_{1.25}Sr_{0.75})(Er_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_z$ 계에서 관측된 약 260 K의 높은 유사 초전도 전이 특성은 Ga 치환에 따른 홀농도의 최적화와 연관이 되는 것으로 분석되며, 적당량의 Ga 치환으로 불순물이 감소하는 특성은 관측된 비정상적 전이특성이 초전도 특성이라면 그 물질은 B에 기반한 구리 산화물일 가능성이 매우 높다고 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 Cu-1212 계에서 전하보관층의 Cu 대신 가벼운 원소인 B을 치환한 경우, 상형성 및 초전도 특성 변화를 연구했으며, 이 과정에서 $(B_{0.65}Ga_{0.35})(Ba_{1.25}Sr_{0.75})(Er_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_z$ 조성 시편에서 약 260 K에서 저항이 급격히 감소하고 248 K에서 저항이 0 이 되는 전이 특성을 관측했다. 이 전이 특성은 전류를 1 mA에서 50 mA 로 전류를 변화시켜도 유사특성을 관측했다. 그러나 이 전이 특성은 반복된 측정 후 시간이 경과한 후에는 시편의 특성이 변화됨을 관측했다. 이 계의 B 과 Ga 의 역할을 보다 명확히 이해하기 위해 $(B_{1-x}Ga_x)(Ba_{1.25}Sr_{0.75})(Er_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_z$ 조성 시편을 합성해 상형성 및 초전도 특성을 조사했다. 그 결과 Ga 이 적당량 치환되면 상형성 특성 및 임계온도 특성이 향상됨을 관측했다. 상온 열기전력 측정 결과는 Ga을 치환하지 않은 시편의 경우 과잉 홀 상태임을 보여주었으며, Ga이 적당량 치환되면 홀이 감소하여 최적 홀 상태에 근접하게 되며 이로 인해, Ga의 치환으로 임계온도가 향상되어 (B,Ga)-1212 계에서 77 K의 초전도 특성이 관측되었다. 이 결과는 B 에 근거한 1212계 산화물의 경우 B-O 층이 Cu-1212 계의 Cu-O 전하 보관층과 유사하게 홀을 공급하는 역할을 함을 보여주었다. 이 결과는 또한 $(B_{0.65}Ga_{0.35})(Ba_{1.25}Sr_{0.75})(Er_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_z$ 조성에서 관측된 비저항 변화가 초전도 특성에 기인하는 것이라면 Ga 치환으로 홀 농도가 최적화되는 현상과 연관이 있을 것으로 판단되며, 관측된 높은 전이 특성은 Ga 보다는 B에 기반한 구리산화물일 가능성이 매우 높다고 생각된다. 따라서 B에 근거한 구리 산화물 연구는 높은 임계온도의 초전도 물질의 발견에 매우 유망할 것으로 전망하며, 계속적 연구와 관심이 필요하다고 사료된다.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported partly by National Research Foundation of Korea (NRF) grants funded by the Korean Government (MSIT) (NRF-2020R111A3074529). The author also expresses his thanks to the Central Laboratory of Kangwon National University for help with XRD measurements.

REFERENCE

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Muller, "Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system," *Z. Phys. B*, vol. 64, pp.189-193, 1986.

- [2] J. G. Bednorz, M. Takashige, and K. A. Muller, "Susceptibility measurements support high- T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system," *Europhys. Lett.*, vol. 3, pp. 379-385, 1987.
- [3] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, and H. R. Ott, "Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system," *Nature*, vol. 363, pp. 56-58, 1993.
- [4] C. W. Chu, L. Z. Deng, and B. Lv, "Hole-doped cuprate high temperature superconductors," *Physica C*, vol. 514, pp. 290-313, 2015.
- [5] J. L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R. L. Hitterman, and J. D. Jorgensen, "Generic superconducting phase behavior in high- T_c cuprates: T_c variation with hole concentration in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$," *Phys. Rev. B*, vol. 51, pp. 12911-12914, 1995.
- [6] H. K. Lee, S. S. Lee, and R. Abd-Shukur, "Tuning of superconductivity above 100 K in the $TlSr_2CaCu_2O_z$ by cation substitutions," *Physica B*, vol. 596, pp. 412407, 2020.
- [7] F. Schrodi, P. M. Oppencer, and A. Aperis, "Unconventional superconductivity mediated solely by isotropic electron-phonon interaction," *Phys. Rev. B*, vol. 104, pp. L140506, 2021.
- [8] Y. Wang, Z. Chen, T. Shi, B. Moritz, Z-X. Shen, and T. P. Devereaux, "Phonon-mediated long-range attractive interaction in one-dimensional cuprates," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 127, pp. 197003, 2021.
- [9] W. J. Zhu, J. J. Yue, Y. Z. Huang, and Z. X. Zhao, "(B,Cu)Sr₂YCu₂O₇, a new layered copper-oxide based on the boron-oxygen group," *Physica C*, vol. 205, pp. 118-122, 1993.
- [10] Z. A. Ku, X. I. Zhong, Z. K. Jiao, and Q. R. Zhang, "Synthesis and superconductivity of a new type of 1212 phase cuprates (B,Cd)(Sr,Ba)₂YCu₂O₇," *Mater. Lett.*, vol. 28, pp. 337-340, 1996.
- [11] G. C. Che, G. D. Liu, F. Wu, H. Chen, S. I. Jia, C. Dong, and Z. X. Zhao, "A new superconducting series $Cu_{0.5}B_{0.5}SrBaR_{0.6}Ca_{0.4}Cu_2O_7$," *Physica C*, vol. 341-348, pp. 391-394, 2000.
- [12] A. Ono, M. Tsutsumi, and Y. Yajima, "High-pressure synthesis of superconducting $BSr_2(Ho,Ca)Cu_2O_7$," *Physica C*, vol. 292, pp. 129-132, 1997.
- [13] A. Ono, "High pressure synthesis of superconducting (B,Cu)Sr₂(Yb,Ca)Cu₂O_z," *Physica C*, vol. 313, pp. 136-140, 1999.
- [14] H. K. Lee, "Superconductivity in the (Pb,V)Sr₂(Ca,Tb)Cu₂O_z system," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 36, pp. 384-386, 2000.