一、緒 論

稀土鋇銅氧 $REBa_2Cu_3O_7$（RE-123）高溫超導體在摻入些許的雜質後，可使其超導性質產生可觀的改變，這個摻雜（doping）與超導性質的互動關係已經成了探討高溫超導機制的重要線索。

Ca 取代部分 RE 原子的摻雜系統具有其獨特的研究價值，因為 Ca 以其+2 價離子取代 RE 的+3 價離子位置後，使得系統中自由載子電洞增加，加強了其金屬性這個結果根據傳統的觀念應該使其超導性質更為改善（超導臨界溫度 Tc 增加）[3]，但是多數實驗發現在多氧（fully oxygenated）的情況下鈣摻雜的 RE-123 系統會因為過摻雜（ over doped）而使 Tc 隨鈣的增加而降低[9]，於是鈣的增加是否會增加系統中有效的自由載子濃度成了重要的課題，在國際間密集的研究探討下，獲得了以下幾點的認定：在 $RE_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$（Ca RE-123 x<0.3）的系統中的電洞濃度確實隨鈣的增加而增加，銅和氧的價數不變，晶格常數也維持不變[15]，Tc 則隨鈣增加而下降，其原因在於鈣的摻入會同時引發系統內產生氧的空缺（oxygen vacancy），於是鈣帶入的額外電洞被此氧的空缺抵銷了[7]，更進一步研究發現在多氧 的樣品中，超導臨界溫度 Tc 因鈣摻入而下降，但在少氧（oxygen deficient）的樣品中，Tc 可因鈣摻入而回升[13]。很顯然的鈣摻雜引起了系統內氧的改變和電洞的改變，而這些變化是發生在 Cu(2)-O 面上或是 Cu(1)-O 鏈上則仍然沒有定論[1]。

Awana 等人以 X 光繞射（XRD）研究氧含量的一系列 Ca-Y-123 樣品，並提出“兩種不同配位數”的論點[2]：在多氧的情況下 Ca 取代 Y 產生了氧的空缺但晶格常數幾乎維持不變，所以 Ca^{+2} 必須以近乎 Y^{+3} 價離子半徑的六重配位型態進駐 Y 的位置而非離子半徑較大的八重配位型態，（相差約 0.12 埃），所以氧的空缺是在鄰近的 Cu(2)-O 面上形成，直接使 Tc 下降[1]。他們並發現在少氧的樣品中鈣的摻入使得晶格常數增加，認為是 Ca^{+2} 以八重配位型態進駐 Y 的位置的結果，這樣遂使在鄰近的 Cu(2)-O 面上更多的電洞，使 Tc 升高。他們的推論雖然提供了對於許多的實驗結果的合理解釋，但六重配位的 Y 意味著氧的空缺直接從 Cu(2)-O 面上而非從 Cu(1)-O 鏈上產生，卻與早期的實驗結果[5, 11]不符。此外，Yakabe 等人發展出 Ca 含量可高達 50%的 Ca-Y-123 薄膜濺鍍法，使他們能夠更深入過摻領域研究這些材料的基本性質[16]，他們發現 Ca 總是以八重配位型態進駐，因為晶格常數 c（也是根據 XRD）都有增加的趨勢。

Widder 等人以單晶的 Ca-Y-123 進行對偏極光的反射實驗，利用該晶體的面內非均向性（in-plane anisotropy）分別量測了 Cu(2)-O 面和 Cu(1)-O 鏈上的載子濃度與鈣摻雜量及 Tc 之關係，他們發現在少氧的晶體中面上的載子濃度及 Tc 都隨鈣的濃度增加而增加，證實了鈣引進的電洞確實產生在 Cu(2)-O 面上，但是多氧的晶體中鈣的濃度增加時卻使 Cu(1)-O 鏈上的載子濃度減少，顯示氧的空缺是在鏈上形成的[14]。

Ca^{+2} 引進的額外電洞如何在系統上分佈及其對超導機制之影響尚無定論時，“價中性摻雜法”（charge neutral doping）提供了一些重要的結果：在低濃度的摻入量時，等量的鈣與 Pr 摻入 RE-123 可引進等量的正負載子而 Ca-Pr-RE123 的 Tc 也隨摻雜濃度而下降[12]。Lundqvist 等人以中子繞射研究 Ca-Pr-Nd-123 的結構與摻雜量的關係發現在無額外電荷影響下，Tc 的改變完全因晶體結構的變化，其中最重要的是平行 c 軸的 Cu(2)-O(4) 鍵長隨摻雜量增加而增大，在晶格常數 c 幾乎不變的情況下，兩個 Cu(2)-O 面的距離變小了，此一少許的變化成了影響 Tc 的最大因素，而這個距離是直接受到 RE 位置離子平均半徑所影響[10]。

低摻雜量（大約 10%）的 Ca-RE-123 因鈣的摻入而失去氧量極少，影響 Tc 的因素主要來自 RE 位置離子半徑[8]，這個半徑越減小時可造成氧原子的非序性（disorder），也就是當 RE-123 系統中氧的數目略低於 7 時，在 b 軸方向的 Cu(1)-O 鏈的結構就不完整，而有氧空缺，這些空缺的排列有序與否對 Tc 影響很大[6]。

Cu(1)-O 銅氧鏈與 Cu(2)-O 銅氧面上的氧排列對超導性質都有其關鍵性的影響，當鈣取代 RE 位置時，我們相信其所造成系統內結構的變化比電荷改變而造成 Tc 的影響更為重要，而摻入等量的鈣後，如果 RE 的尺寸上再予以改變，可以造成 Cu(2)-O 面間距離的額外改變，所以選擇了 Ca-RE-123 系統（RE= Gd, Ho）這個系統雖然吸引了眾多學者的興趣，但對於其結構與其超導性質的研究仍缺乏以元素特定（element specific）方法進行，所以某一特定原子周圍環境的詳細圖像仍未有定論，為了探討這個區域環境與鈣摻雜的關係，我們採用了延伸 X-光吸收精細結構（EXAFS）這個元素特定的結構量測方法對 Ca-RE-123 系統進行研究。

二、實 驗

1. 樣品

室溫下由 X 光繞射圖顯示 $R_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$（R=Gd, Ho）樣品是 orthorhombic perovskite like structure，且在實驗誤差範圍內無不純的相所產生的額外尖鋒（peak）。樣品的晶格常數 a、b、c、單位晶胞的體積 v 和斜方晶格係數 e（the orthorhombic lattice strain）[8]，列於表 1。

我們知道所研究的樣品結構是斜方性（orthorhombicity）（e>0），隨著 R 離子半徑的增加，e 參數（orthorhombicity）減少，而隨 R 離子半徑的增加，晶格常數 a、b、c 和單位晶胞體積則會線性增加。

在樣品中，我們相信 Ca^{2+} 佔據 R^{3+} 位置，因為如果 Ca^{2+}（$r_{Ca^{2+}}$= 0.99 埃）佔據在 Ba^{2+}（$r_{Ba^{2+}}$= 1.34 埃）位置，則會造成晶格常數 c 變小。所以 $Gd_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 的晶格常數 c=11.683 埃 對 $Ho_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 的晶格常數 c=11.661 埃兩者減少的值（0.022 埃）的改變量小於 $r_{Gd^{3+}}$=0.97 埃 和 $r_{Ho^{3+}}$=0.91 埃 間的半徑差。我們可以確定 Ca^{2+} 取代 R^{3+} 位置。

表 1 $R_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$的晶格常數 a、b、c、單位晶胞的體積 V 和斜方晶格係數 e

R	a（埃）	b（埃）	C（埃）	V（埃^3）	e
Gd	3.830	3.889	11.683	174.0	0.0152
Ho	3.815	3.878	11.661	172.5	0.0163

至於本樣品為足氧的（fully oxygenated），雖隨 Ca 的摻雜而減少氧含量，但根據 Fisher 等[15]建議，當 Ca 摻雜於 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$中，若 Ca 滲雜量小於 6%時，則對氧含量影響很小。而本樣品 Ca 滲雜濃度為 0.55%、1.12%，因此可以合理假設氧含量沒什麼改變。

本實驗之數據均取自於同步輻射研究中心，所使用之光束線及量測模式分別為 RE $L_{II,III}$-吸收邊：使用 Wiggler Beamline 以穿透模式量測。Ca K-吸收邊：使用 DCM Beamline 以螢光模式量測。

2. EXAFS 基本原理

在 X 光吸收過程中，X 光光子以能量 E 入射，激發吸收原子內層軌域電子至未填滿的高能態軌域，當光電子動能（40eV 至 1000eV 即 EXAFS 範圍）遠大於周圍原子交互作用（3eV）時，光電子視為以吸收原子為中心的球面波向外傳播，此時光電子波之波長為 $\lambda = 2\pi / k$ 由德布洛依關係式與能量守恆可得光電子波向量 k 與入射光子能量（E）的關係式：

$$\lambda = \frac{h}{P}$$

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\eta^2}\left(E - E_0\right)} \cong \sqrt{0.263\left(E - E_0\right)}$$

其中 E_0 為使內層電子到達未填滿的高能態軌域所需的能量，m 為電子的質量。

當光電子動能（40eV 至 1000eV 即 EXAFS 範圍）遠大於周圍原子交互作用（3eV）時，吸收原子產生之出射光電子波被鄰近原子散射，形成背向散射(Backscattering)波，彼此造成建設性干涉與破壞性干涉。

一個 EXAFS 函數 $\chi(k)$ 可定義如下式：

$$\chi(k) \equiv \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)}$$

其中 μ_0 為孤立原子之吸收係數，即背景吸收。

在做 EXAFS 分析時採用結構參數關係式如下：

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} s_0^2(k) F_j(k) \exp\left(-2k^2\sigma_j^2\right) \exp\left[\frac{-2\left(r_j - \Delta\right)}{\lambda}\right] \sin\left(2kr_j + \delta_j(k)\right)$$

其中

N_j 吸收原子周圍第 j 層的相鄰原子數

r_j 吸收原子至第 j 層鄰近原子間的平均距離

$F_j(k)$ 第 j 層鄰近原子的回散射振幅大小

$\delta_j(k)$ 由原子位能所引起的電子相位移

k 電子波向量

s_0^2 重疊因子，是多體散射效應所造成之振幅衰減項

λ 電子平均自由路徑

Δ 吸收原子的電洞半徑

σ_j^2 德拜瓦勒因子（Debye-Waller factor）

德拜瓦勒因子在 EXAFS 光譜中佔有極重要的地位，包含有結構與化學上的資訊，不易直接獲取，但可在 EXAFS 分析過程中，於決定原子間距離時而獲得。一般言之，是由靜態亂序（Static Disorder）σ_S 與熱振動（Thermal Vibration）σ_{th} 兩因素所構成。即：

$$\sigma^2(T) = \sigma_S^2 + \sigma_{th}^2(T)$$

三、結果與討論

1. Gd L_{III}-edge 的 EXAFS

由 $Gd_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$（x=0，0.1，0.2） 樣品中 Gd L_{III}-edge 的 X 光吸收光譜，參考圖 1，取譜圖的一次微分最大值為 E_0 值。扣除自 E_0 前 190 至 30eV 的譜圖所湊合的直線當前景予以扣除且歸一化，再用四個節點區分 E_0 後 30 至 500eV 的譜圖為五段，在 k 空間湊合出一平滑曲線做為背景，而 $\mu(k)$ 扣背景後，加權因子取 3，即得 k 空間之 $\chi(k)$，如圖 2。以 $\chi(k)$ 做傅立葉轉換，加權因子取 2，k

值則從 4 至 11 **埃**$^{-1}$，並乘上一窗扉函數後，會獲得較好的傅立葉轉換圖形，參考圖 3。

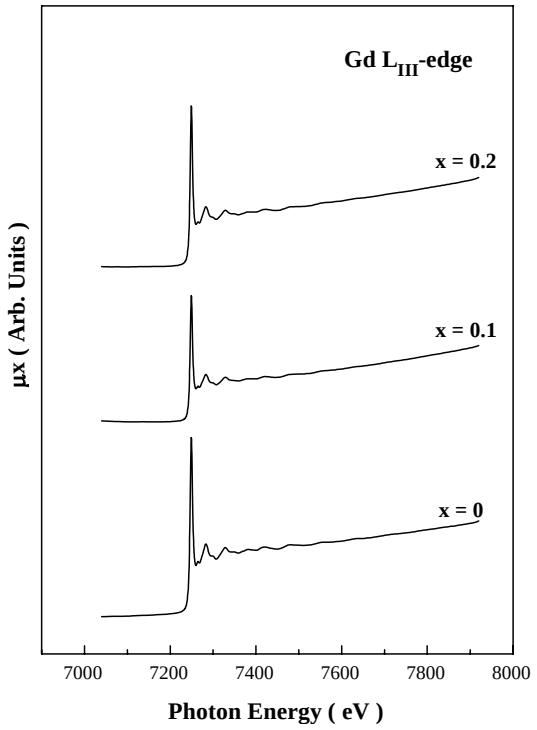

圖 1　Gd L_{III}-edge 的 X 光吸收光譜

根據原子結構計算，將 $Gd_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 各原子的相關位置與圖 3 之傅立葉轉換圖形對照，可知第一配位層 Gd-O 為圖中第一個峰，其內包括 Gd-O(2)與 Gd-O(3)兩種鍵距，從原子結構計算知兩者僅相差 0.03 **埃**，且因為第一配位層 Gd-O(2)、Gd-O(3)與第二配位層 Gd-Cu(2)的相對振幅比值為 100.000%、96.123%、94.445%，由此約略可知 Gd-O(2)、Gd-O(3)對第一個峰的貢獻相差不大，所以無法明顯從第一個峰分出兩者。而第二配位層 Gd-Cu(2)則為圖 3 中第二個峰。但因第三配位層以上包含 Gd-Ba、Gd-Gd、Gd-Ca 等不同原子的散射貢獻，較難精確區別每個單一原子的鍵長。

為了確切知道的變化情形，所以對實驗數據進行湊合而計算原子結構時，我們則參考管惟炎老師所發表的相關論文[8]中 $Gd_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 之晶格常數 a、b、c 的資料將其輸入程式，參考表 1，以其所得的各層結果做為標準，調整各層參數輸入湊合程式來趨附圖 3 之 FT[$\chi(k)$]，從而獲得最佳的湊合值，包括 Gd-O(2)、Gd-O(3)、Gd-Cu(2)的結構資訊，參考表 2、表 3 和圖 4。從 $Gd_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 湊合的結果，可以看出隨著摻雜濃度增加，第一配位層 Gd-O(2)、Gd-O(3)與第二配位層 Gd-Cu(2)的鍵長、配位數並無改變，而德拜瓦勒因子隨鈣摻雜的增加而有小幅度增加。

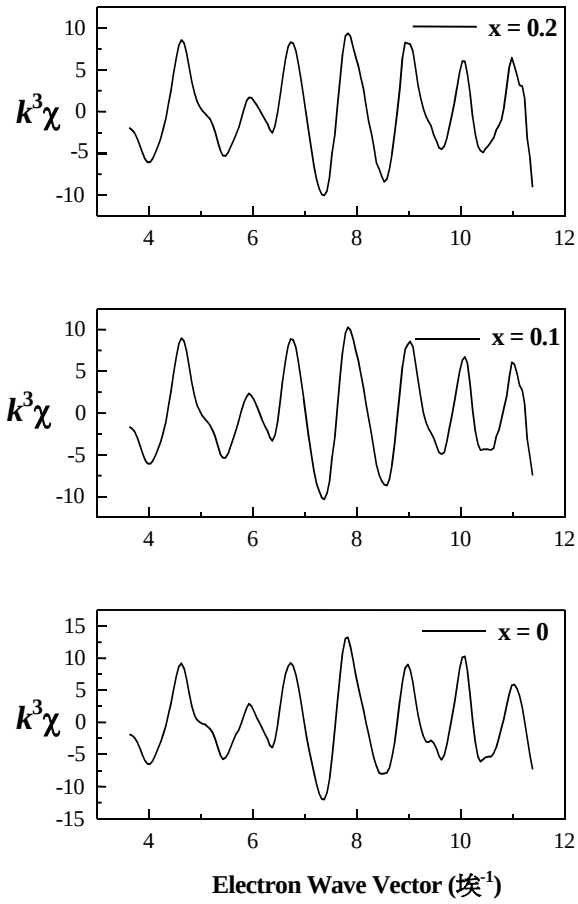

圖 2　Gd L_{III}-edge EXAFS 函數

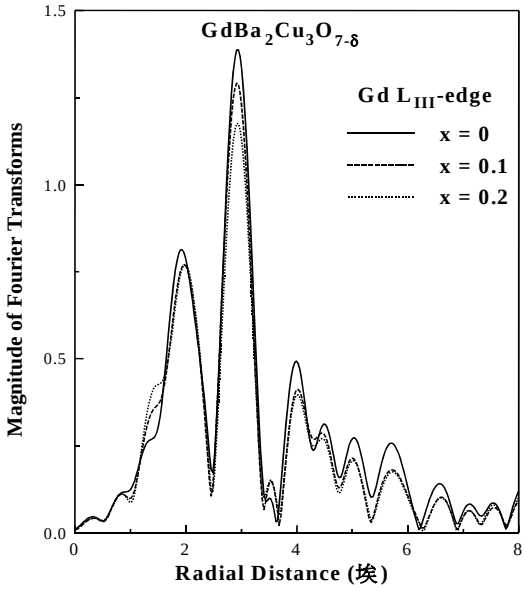

圖 3　Gd L_{III}-edge 函數的傅立葉轉換圖

表 2 Gd 第一配位層（Gd-O(2)、Gd-O(3)）湊合結果

x（濃度）	鍵結原子	配位數	鍵長（埃）	σ^2（10^{-3} 埃 ^{2}）
0	Gd-O(2)	4	2.39 ± 0.03	7.7 ± 0.7
0.1	Gd-O(2)	4	2.39 ± 0.03	8.5 ± 0.9
0.2	Gd-O(2)	4	2.39 ± 0.04	8.5±0.8
0	Gd-O(3)	4	2.42 ± 0.03	7.7 ± 0.7
0.1	Gd-O(3)	4	2.42 ± 0.03	8.5 ± 0.9
0.2	Gd-O(3)	4	2.42 ± 0.04	8.5±0.8

表 3 Gd 第二配位層（Gd-Cu(2)）湊合結果

x（濃度）	鍵結原子	配位數	鍵長（埃）	σ^2（10^{-3} 埃 ^{2}）
0	Gd-Cu(2)	8	3.24 ± 0.02	5.9 ± 0.6
0.1	Gd-Cu(2)	8	3.24±0.03	6.8 ± 0.7
0.2	Gd-Cu(2)	8	3.24 ± 0.03	7.4 ± 0.7

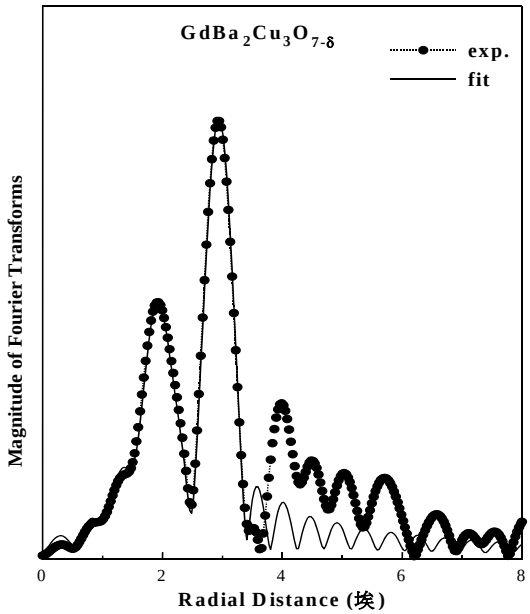

圖 4 Gd L_{III}-edge（x=0）第一配位層 Gd-O 與第二配位層 Gd-Cu 的χ湊合結果之傅立葉轉換圖

2. Ho L_{III}-edge 的 EXAFS

將 $Ho_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$樣品中 Ho L_{III}-edge 的 X 光吸收光譜， 如圖 5，依照前述方法處理，而所得 k 空間之 $\chi(k)$，如圖 6。其傅立葉轉換圖形，則在圖 7 中。

同樣將 $Ho_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$對原子結構計算所得的相關位置與圖 7 傅立葉轉換圖形比較，可知第一配位層 Ho-O 為圖中第一個峰，其內包括 Ho-O(2)與 Ho-O(3)兩種鍵長，從原子結構計算知兩者相差 0.04 埃，且第一配位層 Ho-O(2)、Ho-O(3)與 Ho-Cu(2)的相對振幅比值為 100%、95.887%、96.260%，可此知 Ho-O(2)、Ho-O(3)對第一個峰的貢獻相當，所以無法明顯從第一個峰分出兩者。而第二配位層 Ho-Cu(2)則為圖 7 中第二個峰。因為第三配位層以上包含 Ho-Ba、Ho- Ho、Ho-Ca 等不同原子的散射貢獻，較難精確區別每個單一原子的鍵長。

在湊合時與前述方法類似，將 $Ho_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$之晶格常數 a、b、c 的資料[8]輸入，參考表 1，以各層原子結構計算所得結果做為標準，調整各層參數輸入湊合程式來趨附圖 7 之 FT[$\chi(k)$]，而獲得最佳的湊合值，包括 Ho-O(2)、Ho-O(3)、Ho-Cu(2)的結構資料，參考表 4、表 5 和圖 8。從 $Ho_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$湊合的結果，到可以看出隨著鈣的摻雜濃度增加，第一配位層 Ho-O(2)、Ho-O(3)與第二配位層 Ho-Cu(2)的鍵長、配位數並無改變，但德拜瓦勒因子卻明顯增加，從濃度 x=0 到少量鈣摻雜 x=0.1 到 x=0.2

的改變則不大。

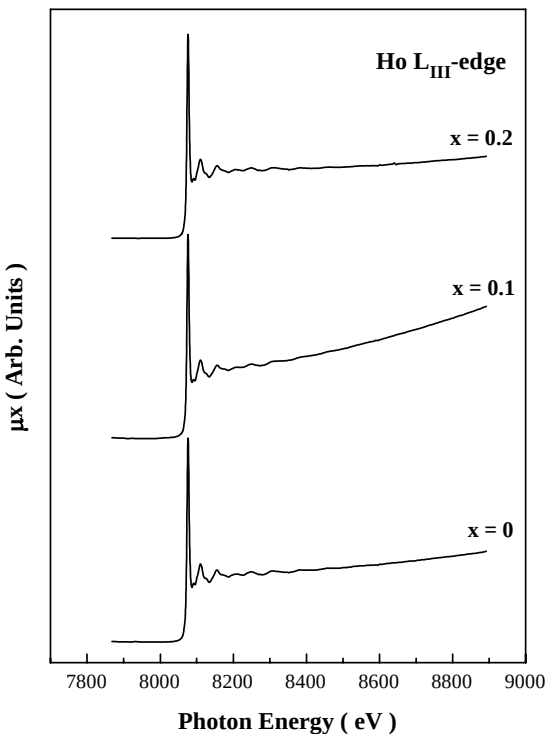

圖 5 Ho L_{III}-edge 的 X 光吸收光譜

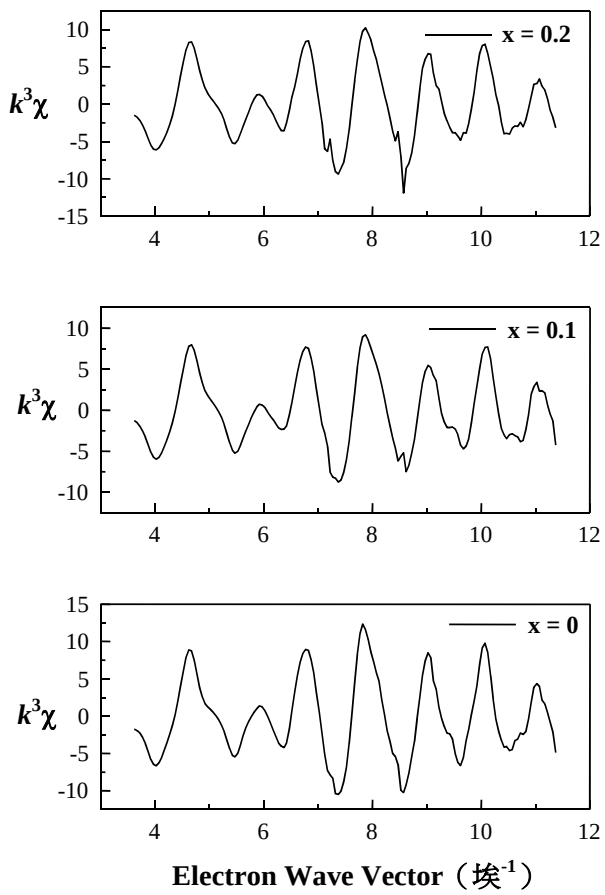

圖 6 Ho L_{III}-edge EXAFS 函數

表 4 Ho 第一配位層（Ho-O(2)、Ho-O(3)）湊合結果

x（濃度）	鍵結原子	配位數	鍵長（埃）	σ^2（10^{-3} 埃^2）
0	Ho-O(2)	4	2.36 ± 0.07	8.4 ± 0.8
0.1	Ho-O(2)	4	2.34 ± 0.05	8.8±0.8
0.2	Ho-O(2)	4	2.35 ± 0.04	9.2 ± 0.9
0	Ho-O(3)	4	2.40 ± 0.07	8.4 ± 0.8
0.1	Ho-O(3)	4	2.39 ± 0.05	8.8±0.8
0.2	Ho-O(3)	4	2.39 ± 0.04	9.2 ± 0.9

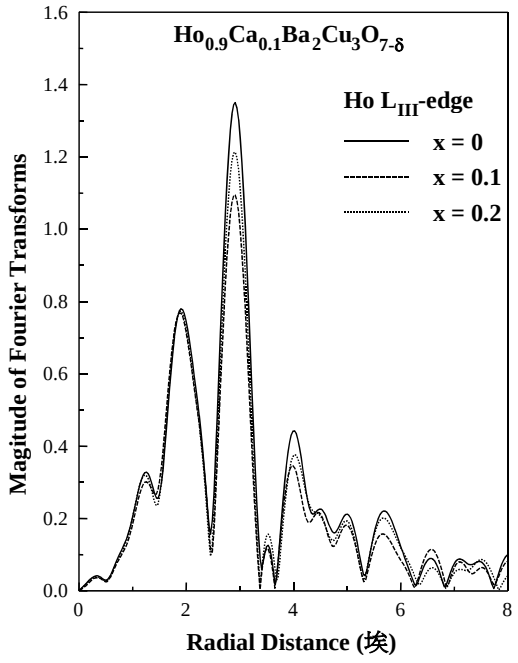

圖 7　Ho L_{III}-edge χ函數的傅立葉轉換圖

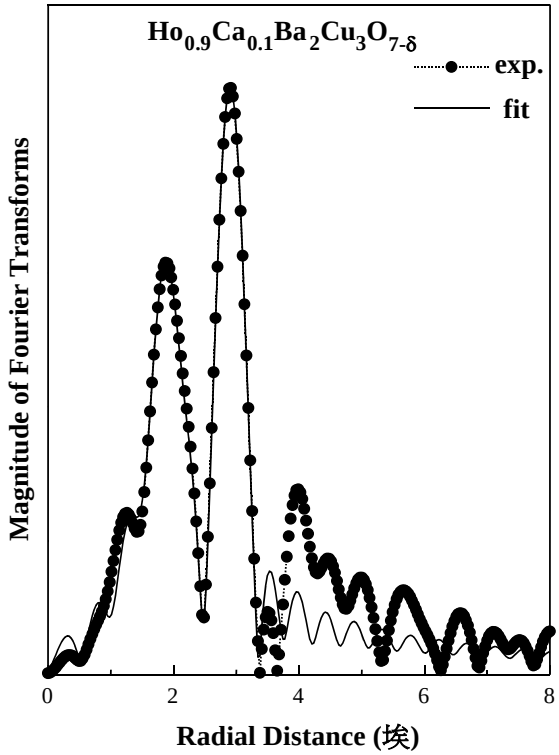

圖 8　Ho L_{III}-edge（x=0.1）第一配位層 Ho-O 與第二配位層 Ho-Cu 的χ湊合結果之傅立葉轉換圖

表 5　Ho 第二配位層（Ho-Cu(2)）湊合結果

x（濃度）	鍵結原子	配位數	鍵長（埃）	σ^2（10^{-3} 埃 ^{2}）
0	Ho-Cu(2)	8	3.21±0.03	6.4±0.6
0.1	Ho-Cu(2)	8	3.20±0.03	7.4±0.8
0.2	Ho-Cu(2)	8	3.21±0.04	7.5±0.8

3. Ca K-edge 的 EXAFS

我們在 DCM 光束線上所量測得之 Ca K-edge 的 EXAFS 之數據，經過處理獲得傅立葉轉換圖形，如圖 9。從圖 9 中，比較 $Ho_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$樣品之 Ca K-edge 與 Ho L_{III}-edge 數據，約略看出第一配位層與第二配位層的峰形相似，由此可定性地說明在樣品中 Ca 的摻雜是取代 Ho 的位置，至於造成 Ca K-edge 吸收光譜圖中雜訊過多的主因，則是由於 Ca 在樣品中的重量百分比濃度很低，所以 Ca K-edge 的 EXAFS，只能做定性的分析說明，無法做定量的湊合。

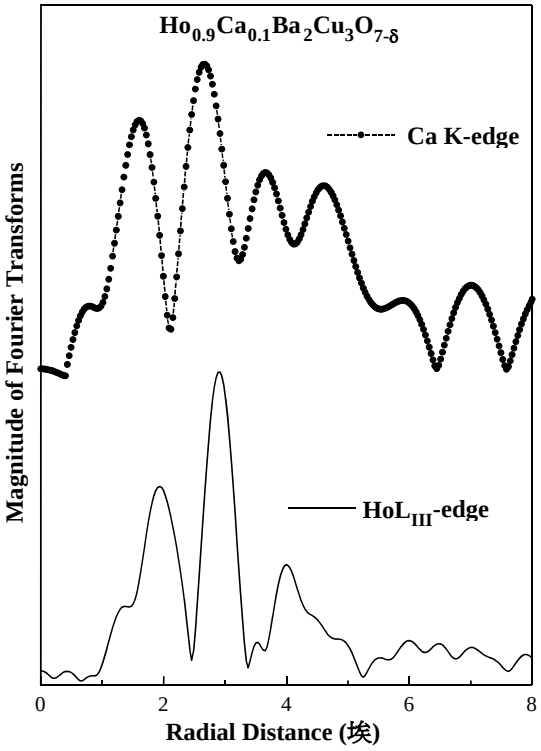

圖 9 $R_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$的 Ho L_{III}-edge 與 Ca K-edge χ函數的傅立葉轉換圖

四、結 論

根據實驗結果我們整理出如下的結論：

1. 若摻雜的鈣濃度固定時，會發現 $R_{Gd-O} > R_{Ho-O}$、$R_{Gd-Cu} > R_{Ho-Cu}$，與管惟炎等人[8]所得晶格常數 a、b、c 將隨離子半徑增加相符。由 Boyce 等所著[4]可知 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 與 $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的 EXAFS 與 XANES 資料中極為相似，因此可參考 Zhang 等人所發表的論文[17]，在常溫（300K）下對 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$所取之 Y K-edge 的 EXAFS 資料顯示，第一配位層中 Y-O(2) 和 Y-O(3) 相差 0.02±0.02 埃，所以無法由吸收光譜之傅立葉轉換圖中第一個峰分出 Y-O(2)和 Y-O(3)兩個峰。因此可知 Gd、Ho 的第一個峰包含 RE-O(2)和 RE-O(3)兩者的貢獻。
2. 當中心原子（R=Gd 或 Ho）相同，而摻雜的鈣濃度不同時，第一配位層中的 O(2)、O(3)與第二配位層中的 Cu(2)的配位數及鍵長並沒有隨鈣濃度改變，此則說明 Cu(2)-O 面上會沒有產生氧空缺。
3. 在 Gd 和 Ho 系列中，鈣摻雜從 x=0 到 x=0.1，第一配位層與第二配位層的德拜瓦勒因子變大，尤其在 Ho 系列中變化十分明顯，而從 x=0.1 到 x=0.2 間變化趨於平緩。此意味著在離子半徑較小時，摻雜鈣會造成原子的靜態亂序明顯增加，這和 Awana 等人[1, 2]所說摻雜鈣會使 Cu(2)-O 面上產生亂序一致。因鈣摻雜而導致的亂序增加可能是引起 Cu-O 鍊上失氧的原因，而此一失氧效應乃造成了超導溫度之降低。
4. Ca 摻入後站據的是 RE 而非 Ba 的位置。

五、致 謝

感謝同步輻射中心李志甫博士對各項量測工作的協助；清華大學管惟炎教授提供實驗所需之樣品；淡江大學彭維鋒教授，張桂華和張玉貴先生對數據分析提供寶貴的意見，以及國科會的補助（NSC 86-2613-M-032-004）。

參考文獻

1. Awana, V. P. S. and Narlikar, A. V., "Role of calcium in suppressing the superconductivity of $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$," *Phys. Rev*. B **49**, 6353 (1994).
2. Awana, V. P. S., Tulapurkar, A., Malik, S. K. and Narlikar, A. V., "Role of calcium in enhancing the super-conductivity of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$," *Phys. Rev*. B **50**, 594 (1994).
3. Berastegui, P., Kakihana, M., Eriksson, S. G., Nishio, S., Mazaki, H., Yasuoka, H., Osada, M., Yashima, M. and Yoshimura, M., "Structure changes and redistribution of holes in Ca-doped $YBa_2Cu_4O_8$," *Physica C* **235-240**, 377 (1994).
4. Boyce, J. B., Bridges, F., Claeson T., Howland, R. S. and Geballe, "X-ray-absorption studies of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ and $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductors," T. H., *Phys. Rev*. B **36**, 5251 (1987).
5. Boyce, J. B., Bridges, F., Claeson, T. and Nygren, M., "Temperature dependence of the lacal structure of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ with varying oxygen content: An x-ray-absorption study," *Phys. Rev*. B **39**, 6555 (1989).
6. Claus, H., Yang, S., Paulikas, A. P., Downey, J. W. and Veal, B. W., "Atomic short-range order in deficient $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$," *Physica C* **171**, 205 (1990).
7. Fischer, P., Kaldis, E., Karpinski, J., Rusiecki, S., Jilek, E., Trounov, V. and Hewat, A. W., "Neutron diffraction analysis of ^{44}Ca and Ca substituted super-conductors $YBa_2Cu_4O_8$ with T_c~90 K," *Physica C* **205**,259 (1993).
8. Guan, W., Chen, J. C. and Cheng, S. H., "Ion-size effect on transport properties in $R_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ systems (R=Tm, Ho, Gd, and Nd)," *Phys. Rev*. B **54**, 3580 (1996).
9. Jirak, Z., Hejtmanek, J., Pollert, E., Triska, A. and Vasek, P., "Structure and Superconductivity in $Y_{1-x}Ca_x$ $Ba_2Cu_3O_7$," *Physica C* **156**, 750 (1988).
10. Lundqvist, P., Tegroth, C., Rapp, O., Tellgren, R. and Hegedus, Z., "Neutron-diffraction studies and inter-atomic distances in Ca-Pr doped $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$," *Physica C* **269**, 231 (1996).
11. Miceli, P. F., Tarascon, J. M., Greene, L. H., Phyne, J. J. and

Neumann, D. A., "Magnetic ordering in $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{6+y}$," *Physica C* **162-64**, 1267 (1989).
12. Neumeier, J. J., Bjornholm, T., Maple, M. B. and Schuller, I. K., "Hole filling and Pair Breaking by Pr Ion in $YBa_2Cu_3O_{6.95\pm0.02}$," *Phys. Rev. Lett*. **63**, 2516 (1989).
13. Watanabe, T., Fujiwara, M. and Suzuki, N., "super-conducting and electrical properrties of Ca-substituted $YBa_2Cu_4O_6$," *Physica C* **252**, 100 (1995).
14. Widder, K., Berner, D., Munzel, J., Geserich, H. P., Klaser, M., Muller-vogt, G. and Wolf, Th., "Charge carrier distribution in $Y_{1-z}Ca_zBa_2Cu_3O_x$," *Physica C* **267**, 254 (1996).
15. Xiao, G. and Rebello, N. S., "Electrical transport and superconductivity in the $(Y_{0.8}Ca_{0.2})Ba_2Cu_3O_y$ system with variable oxygen content," Physica C **211**, 433 (1993); Fisher, B., Genossar, J., Kuper, G. C., Patlagan, L., Reisner, G. M. and Knizhnik, A., "Effect of substituting calcium for yttrium of the properties of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$," *Phys. Rev.* B **47**, 6054 (1993).
16. Yakabe, H., Kosuge, M., Tsujino, J., Shiohara, Y. and Koshizuka, N., "Correlation between Hall Numbers and T_c in $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 \leqq x \leqq 0.5$) Thin Films Prepared by RF Thermal Plasma Deposition Method," *Jpn. J. Appl. Phys*. **34**, 4754 (1995).
17. Zhang, K., Bunker, G. B., Zhang, G., Zhao, Z. X., Chen, L. Q. and Huang, Y. Z., "Extended x-ray-absorption fine-structure experiment on the hige-T_c superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$," *Phys. Rev*. B **37**, 3375 (1988).

Manuscript Received:Dec. 1, 1997
Revision Received: June 16, 1998
and Accepted: June 18, 1998