

RF Magnetron Sputtering 방법에 의한 고온 초전도 박막 제조를 위한 조성 조절 및 열처리 효과

한택상·김영환·염상섭·최상삼·박준자*

한국과학기술연구원 초전도연구실

*서울대학교 무기재료공학과

(1989년 10월 28일 접수)

Composition Control and Annealing Effects on the Growth of YBaCuO Superconducting Thin Films by RF Magnetron Sputtering

Taek-Sang Hahn, Young-Hwan Kim, Sang-Seop Yom, Sang-Sam Choi and Soon-Ja Park

Superconductor Laboratory, Korea Institute of Science and Technology

*Department of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University

(Received October 28, 1989)

요약

RF magnetron sputtering방법으로 고온 초전도 박막을 제조하였다. CuO pellet를 Y-Ba-Cu-O target위에 가감하여 원하는 조성의 박막을 얻을 수 있었고, rapid thermal annealing에 의하여 길정성이 양호하고, grain이 크며, 초전도 특성이 우수한 박막을 제조하였다. YSZ 다결정 기판에서는 각 grain들이 방향성을 전혀 가지지 않고 random하게 자랐으나, SrTiO₃(100) 단결정 기판을 사용하여 중착한 박막은 열처리 과정에서 c-축으로 방향성을 가지고 성장해 있음을 XRD 및 SEM으로 확인하였다. YSZ 다결정 기판을 사용하고 rapid thermal annealing하여 얻은 박막의 T_{c, zero}는 79K이고, SrTiO₃ 단결정 기판을 사용한 경우에는 T_{c, zero}가 88K이었다.

ABSTRACT

High T_c Superconducting thin films were fabricated by rf magnetron sputtering method. We have successfully controlled the compositions of films by adding sintered CuO pellets on YBa₂Cu₃O_{7-x} single target. High T_c thin films with large grain size and good crystal habit were obtained by rapid thermal annealing process. The films deposited on SrTiO₃(100) single crystal substrate indicated the existence of c-axis prefered orientation confirmed by XRD and SEM analysis. The T_{c, zero}'s of sharp resistive transition for rapid annealed films deposited on polycrystalline YSZ substrate and on SrTiO₃(100) single crystal substrate were 79K and 88 K, respectively.

1. 서 론

전이온도 90K 이상의 산화물 고온 초전도체가 발견된 이후 초전도체 연구는 급진전을 보여 전이온도, 임계전류 밀도 등의 물성향상과 아울러 응용을 위한 기초연구도 많이 이루어지고 있다. 초전도체를 응용하기 위하여는 선재 및 판재의 형태로 이용하는 방법과 박막의 형태로 이용하는 방법 등이 있는데, 현재 개발중인 고온 초전도체는 산화물로서 유연성이 없고, 기계적 강도가 약하여 가공성이 불량하기 때문에 선재로 개발하기에는 어려움이 많다. 그러나 박막의 경우는 응용 가능성성이 매우 높은 것으로 평가되고 있고, 실제로 고온 초전도 박막 소자를 제조하여 SQUID 등에 응용하기 위한 연구가 많이 이루어지고 있다.

초전도 박막을 제조하는 방법으로는 기존의 박막 제조 방법이 거의 다 적용 될 수 있는데, 그 중에서도 rf 및 dc sputtering 방법^{1,2)}, e-beam 및 thermal evaporation 방법^{3,4)}, laser ablation 방법^{5,6)} 등이 주로 많이 사용되고 있고, 최근에는 MBE 법⁷⁾, MOCVD 법^{8,9)} 등에 의해서도 좋은 결과를 얻고 있다. 박막의 특성은 기판의 종류, 증착 조건 및 증착후 열처리 과정에 따라 달라진다. 최근에는 기존의 SrTiO₃, MgO, YSZ 기판보다 더 좋은 특성을 가진 LaGaO₃ 또는 LaAlO₃ 기판을 사용한 연구들이 많이 행하여지고 있으며¹⁰⁾, 실제 microelectronics에 많이 사용되고 있는 Si 단결정 위에 epitaxial film을 성장 시키려는 연구도 많이 이루어지고 있다¹¹⁾.

Sputtering방법으로 초전도 박막을 제조할 때 가장 어려운 점은 박막의 조성을 조절하는 일이다. 이는 target가 다성분의 산화물계이기 때문에 각 성분의 sputtering yield가 달라 target의 조성이 그대로 박막으로 연결되지 못하기 때문이다. 본 연구에서는 rf magnetron sputtering방법을 사용하여 산화물 고온초전도 박막을 제조하고, 박막 제조 조건이 박막의 조성에 미치는 영향, 열처리 방법에 따른 특성의 차이, 사용 기판에 따른 박막의 특성 등을 전기적 특성측정과 미세구조 관찰을 통하여 논의하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 rf planar magnetron sputtering 장치를 박막 제조장치로 사용하였으며, target로는 고상소결하여

반원 직경 50mm의 YBa₂Cu₃O_{7-x}(1-2-3) single target를 사용하였다. 1-2-3 조성의 single target를 사용하였을 경우 박막의 조성이 1-2-3이 되지 못하고 Cu 성분이 부족하게 증착되는 것이 확인되었기 때문에, Cu 성분의 보상을 위해 시직경 8mm의 CuO pellet를 별도로 제조하여 Y-Ba-Cu-O target 위에 놓고 증착하였다.

기판은 다결정과 단결정의 두 가지를 사용하였는데, 단결정 기판으로는 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia)를 사용하였고, 단결정 기판으로는 SrTiO₃(100)을 사용하였다. Resputtering되는 현상을 방지하기 위하여 negative ion impact area에서 빛난 곳에 기판을 위치시켰다¹²⁾. 한편 전체적인 증착면에 대해서 균일한 박막 두께와 조성을 얻기 위해서 기판을 10rpm으로 회전시켰으며, 기판을 의도적으로 가열하지는 않았다.

Sputtering 시 인가한 rf power는 70~85 watt이고, 고순도 Ar을 사용하여 chamber 압력을 5×10^{-2} mbar로 유지시켰다. 증착되는 박막의 조성을 균일하게 하기 위하여 박막을 증착시키기 전에 기판을 shutter로 덮고 target를 30~40분간 pre-sputtering하여 cleaning한 후 shutter를 열어 증착하였으며, 박막 증착 속도는 약 140 Å/min이었다.

증착시킨 박막은 비정질 상태이므로 증착후 열처리 과정을 거쳐 초전도상을 얻을 수 있었다. 열처리는 Fig. 1에 보인 바와 같이 두 가지 방법으로 행하였는데, 산소 분

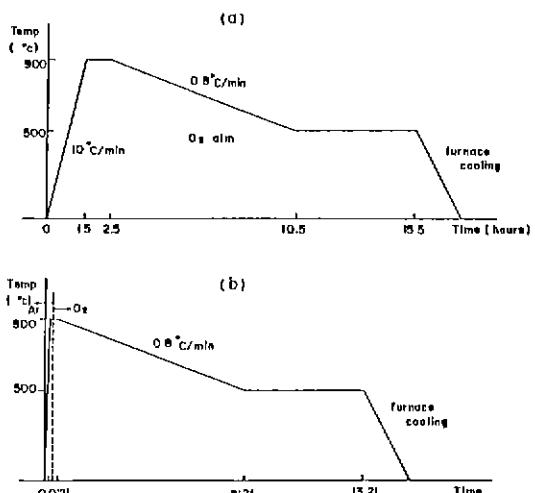


Fig. 1. Heat treatment schedules for deposited films.
(a) normal thermal annealing, (b) rapid thermal annealing

위기에서 10°C/min의 속도로 900°C까지 가열하여 1시간 동안 유지시킨 후 500°C까지 0.8°C/min로 서냉하여 500°C에서 5시간 유지하고 노냉시키는 normal thermal annealing(NTA) 방법 (fig. 1.a)과, Ar 분위기에서 급열하여 900°C까지 1분 이내에 도달시킨 후, 900°C에서 20분 동안 유지하고 산소 분위기로 바꾸어 NTA 과정과 동일하게 서냉하는 방법인 rapid thermal annealing(RTA) 방법 (fig. 1.b)을 사용하였다.

열처리 후 일이진 초전도 박막에 대하여 은(silver)을 진공 증착하여 전극을 만들고, 온도에 따른 저항 특성 및 임계 전류밀도를 직류 4단자법으로 측정하였다. X-선 회절 분석을 통하여 초전도상의 발달정도를 확인하였으며, SEM/EDS를 이용하여 각각의 조건에서 제작한 박막의 미세구조와 조성을 분석하였다.

3. 실험 결과 및 논의

3.1. 조성에 따른 박막의 특성

본 연구에서는 1-2-3 조성의 소결된 Y-Ba-Cu-O 단일 target를 사용하여 박막을 증착하였다. 단일 target를 사용하여 초전도체 박막을 제조할 때 가장 어려운 문제는 target의 조성이 그대로 박막으로 옮겨가지 않는 점이다. 이는 각 성분의 sputtering yield가 동일하지 않고, 위치에 따라 plasma 내에 존재하는 particle들의 종류와 분포가 다르기 때문이다. Chamber 내에서 기판이 놓이는 위치에 따라 박막의 조성이 크게 변화함을 관찰할 수 있었는데, Sandstrom 등이 지적한 바와 같이¹²⁾ negative ion impact area 내에서는 증착된 박막이 resputtering 되는 관계로 조성이 일관성을 가지지 못하고 변동이 심하였으며, 기판을 negative ion impact area에서 벗어난 위치에 놓고 증착했을 때는 조성의 변동이 없었으나 Cu 성분이 부족한 상태로 증착됨을 확인하였다. 부족한 Cu 성분을 보상하기 위하여 직경 50mm의 Y-Ba-Cu-O target 위에 직경 8mm의 소결된 CuO pellet를 올려놓고 sputtering 하였다.

Sputtering 시 생성되는 plasma의 성분을 분광학적인 방법으로 in-situ monitoring한 결과에 의하면¹³⁾, plasma는 주로 이온화 된 상태의 각 성분으로 많이 존재하며 특히 Ba⁺의 양은 chamber 압력, RF power, target으로부터의 위치 등에 따라 민감하게 변화하였다.

Y-Ba-Cu-O에 대한 CuO의 면적비가 박막의 조성과 초전도 전이온도에 미치는 영향을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)에서 박막의 조성을 보면, CuO pellet를 가하지 아니하고 YBa₂Cu₃O_{7-x} target만을 사용하였을 때는 Y-Ba-Cu 조성이 1-2-0.5-2.29로서, Ba/Y는 target의 조성이 그대로 박막으로 연결되나 Cu는 매우 부족한 것을 알 수 있다. CuO pellet의 개수를 증가시켜 면적비를 증가시키면 박막의 Cu 성분이 점차로 증가하여 CuO의 면적비가 5% 정도일 때 1-2-3 조성이 가장 가까워지고 계속해서 증가시키면 Cu가 과잉으로 포함되는 조성이 된다.

Fig. 2(b)에서 볼 때 Cu의 함량 변화에 따라 T_{c, onset}은 거의 변화가 없으나 T_{c, zero}는 민감하게 영향을 받고 있다. Cu/Y ≈ 3일 때보다 3보다 적을 때 즉 Cu/Y ≈ 2.4일 때에 T_{c, zero}가 더 높은 것을 볼 수 있는데, 여기에 보인 EDS에 의한 조성분석 결과는 증착직후 열처리 하기 전의 박막에 대한 것이기 때문에, 열처리 하는 동안에 각 성분의 증발 속도가 다르고 열처리 과정에서 1-2-3상 뿐만 아니라 2-1-1이나 CuO 등과 같은 2차상도 함께 생성될 가능성이 있기 때문에 이러한 차이가 있는 것으로 생각된다. 실제로 Ba는 증기압이 크기 때문에 열처리 하는 과정에

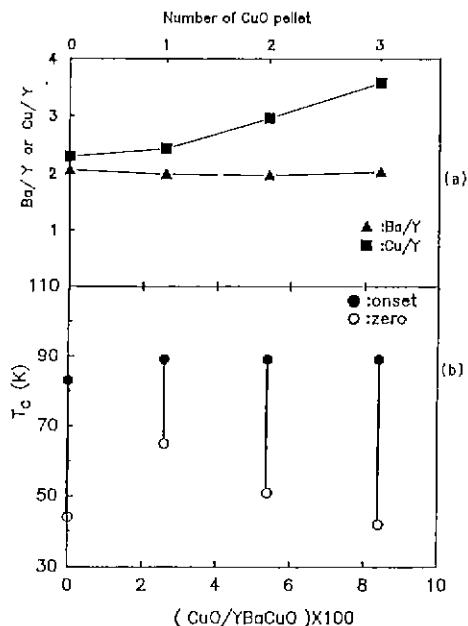


Fig. 2. The effect of the area ratio of CuO to Y-Ba-Cu-O target on the (a) composition of as-deposited film and (b) T_c.

서 Y나 Cu보다 훨씬 많이 증발되고, 또 기판으로 사용한 YSZ 중의 ZrO_2 와 박막 중의 BaO가 반응하여 안정한 화합물인 $BaZrO_3$ 를 형성하기 때문에¹⁶⁾, 열처리하는 과정에서 Ba의 손실이 커지고, 그 결과로 Cu가 다소 부족한 조성에서 오히려 Ba : Cu = 2 : 3의 조성으로 접근하기가 용이하여 이때 여분의 Y는 2-1-1의 2차상을 미량 형성할 것으로 생각된다. 이와 같은 가정에 근거한다면 박막 증착시 조성을 Cu/Y ≈ 3으로 하고 Ba/Y > 2로 조절하여 여분의 Ba를 포함시켜 주는 것이 더욱 바람직 할 것으로 생각되어 이에 대한 계속적인 연구를 수행할 예정이다.

3.2. 열처리 조건에 따른 특성 변화

Sputtering방법으로 증착한 초전도 박막은 증착후 열처리 과정이 매우 중요한 것으로 알려져 있다. 기판을 고온으로 가열하지 않은 본 실험의 경우 증착된 박막은 비정질이었으며 저항도 절연체에 가까울 정도로 매우 높았으나, 적절한 분위기 하에서 열처리 하여 초전도상을 얻을 수 있었다. Fig.3은 YSZ다결정 기판에 증착시킨 초전도 박막의 온도-저항 특성을 열처리 방법에 따라 비교하여 보여주고 있다.

NTA의 경우에는 저항 특성이 반도체적인 거동(semiconductive behavior)을 보이는 반면 RTA의 경우에는 금속적인 거동(metallic behavior)을 보이고 있으며, 상온저항은 NTA 방법으로 처리한 경우가 RTA의 경우보다 3배 정도 높은 것을 알 수 있다. 두 경우에 $T_c, onset$ 은 89K 정도로 비슷하나 NTA의 경우는 30K 정도의 넓은 초전도 전이 영역을 거쳐 60K에서 저항이 0으로 떨어지는데 반해, RTA의 경우에는 훨씬 좁은 전이영역을 지

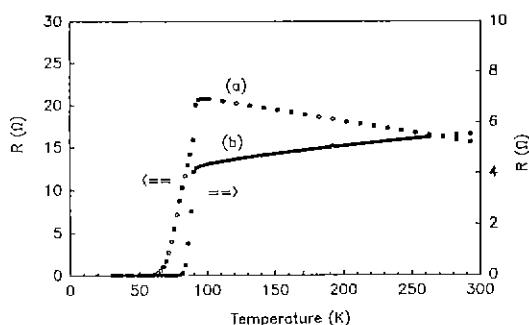


Fig.3. Resistance-temperature characteristics of superconducting thin films prepared under different heat treatment conditions.
(a) normal thermal annealing, (b) rapid thermal annealing.

나 $T_{c, zero}$ 가 79K가 되어 NTA의 경우와는 현저한 차이를 보이고 있다. 이는 RTA 방법으로 열처리 했을 경우 1-2-3상이 잘 발달하고 큰 grain으로 자랄 수 있기 때문이며 이 결과는 다른 연구 그룹들에 의하여 비슷한 실험 조건에서 행한 RTA 연구 결과와도 일치함을 알 수 있다^{13~15)}.

이와 같은 동일한 조건에서 증착한 동일조성의 박막이라도 열처리 조건에 따라 그 특성은 크게 달라지는데, 이와 같은 특성의 차이는 Fig.4의 미세구조 사진으로부터 더욱 잘 이해될 수 있다. RTA 처리한 박막은 grain의 평균 크기가 $3\mu m$ 정도이며 결정이 비교적 잘 발달되어 있으나, NTA의 경우는 결정이 잘 발달하지 못하고 구형을 이루고 있으며 그 크기도 $1\mu m$ 미만으로 매우 작은 것을 볼 수 있다. 즉 RTA에서는 빠른 결정성장이 일어나는 기구에 지배를 받고 있으며, NTA에서는 핵생성 속도가 크게 되는 기구에 지배를 받고 있음을 결과적으로 알 수 있는데¹³⁾, 이에 대한 정확한 설명을 현단계에서는 할 수가 없으나 열처리 과정의 각 단계에서의 미세구조에 대한 계속

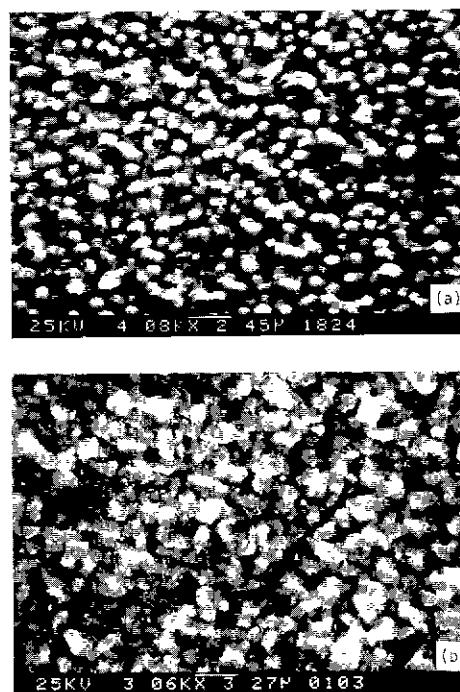


Fig.4. Microstructures of thin films prepared by (a) normal thermal annealing and (b) rapid thermal annealing.

적인 연구를 수행중이므로 결과가 얻어지면 추후 별도로 보고할 예정이다. Fig.3의 저항-온도 특성과 연관해서 생각해 보면 Fig.4(b)의 결정성이 좋은 grain들은 1-2-3 단일상이 아님 2차상이 많이 생성되어 있으리라고 생각된다. 이와 같은 2차상의 확인을 위해 EDS 분석을 시도하여 보았으나, grain의 크기가 submicron 인데 비하여 EDS의 beam size 가 수 micron에 달해 각 grain의 정확한 조성 분석이 불가능했다.

Annealing 방법에 따른 초전도 특성의 차이는 기판과 박막과의 반응의 측면에서도 생각해 볼 수 있다. 비교적 안정한 기판이라고 알려진 YSZ도 앞에서 언급한 바와 같이 열처리 과정에서 YBaCuO와 반응하는 것으로 밝혀져 있다¹⁰⁾. NTA의 경우에는 RTA의 경우보다 고온(900°C)에서 더 장시간 동안 유지되므로 기판과 박막의 반응이 더 많이 일어나 초전도층의 두께가 감소하고 2차상의 생성이 증가하여 얇은 초전도전이 영역을 가지는 것으로 보여진다.

3.3. 기판에 의한 영향

Fig.5는 다결정 YSZ 기판에 증착시킨 초전도 박막과 단결정 SrTiO₃(100) 기판 위에 증착시킨 박막의 온도에 따른 저항 특성을 보여 주고 있다. T_{c, onset}는 두 경우에 92 K로 거의 동일하나 단결정을 기판으로 사용한 경우는 다결정을 사용한 경우보다 훨씬 좁은 전이 영역을 가지고 있어서 T_{c, zero}가 각각 88K와 79K로서 크게 차이가 나고 있음을 볼 수 있다. Fig.6의 미세구조 사진을 비교해 보면 다결정 YSZ 기판에 제조한 박막은 크기가 작고 결정 발달이 잘 이루어지지 않은 random 한 형태의 grain을 가

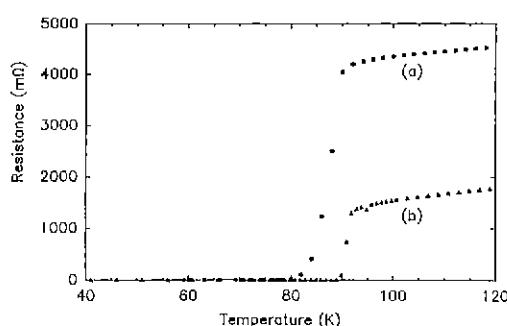


Fig.5. Resistance-temperature characteristics of thin films prepared on (a) YSZ polycrystalline substrate and (b) SrTiO₃(100) single crystal substrate.

지고 있는 반면, SrTiO₃단결정의 경우는 grain들이 일정한 방향으로 방향성을 가지고 있으며, 그 크기가 훨씬 큰 것을 뚜렷이 알 수 있는데, 이는 박막에서의 결정의 성장 형태가 기판에 크게 의존하고 있음을 말해준다.

Fig.7은 이를 박막의 파단면 SEM 사진으로서 Fig.7(a)는 YSZ 다결정 기판을 사용한 경우이고 Fig.7(b)는 SrTiO₃(100) 단결정 기판을 사용한 경우이다. Fig.7(a)에서는 박막과 함께 기판을 이루고 있는 YSZ grain도 관찰되고 있으며 증착 형태가 불균일함을 볼 수 있다. 또한 박막과 기판의 경계가 뚜렷하지 않은 것으로 보아 열처리 과정에서 반응이 일어났을 가능성을 배제할 수 없다. 한편 단결정을 기판으로 사용한 경우인 Fig.7(b)에서는 기판과 박막의 경계가 뚜렷하고 grain의 크기가 크며 다결정의 경우보다 균일한 박막이 형성되어 있음을 알 수 있다.

SrTiO₃(100) 단결정 기판에 제작한 초전도 박막의 X-선회절도를 Fig.8에 보였다. (110), (103) 등의 peak가 아직도 남아 있으나 (00l)면이 비교적 잘 발달되어 있는 것으로 보아, 완전하지는 않으나 c-축으로 선택적 배율을 한 grain들의 성장이 현저하게 나타나고 있음을 알 수 있다.

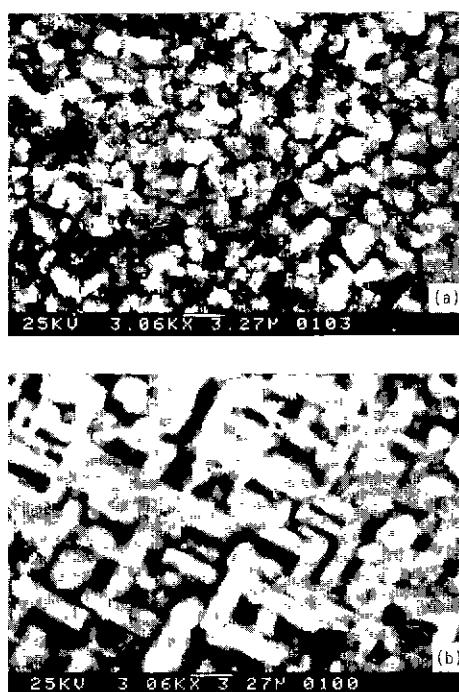


Fig.6. Microstructures of thin films deposited on (a) YSZ polycrystalline substrate and (b) SrTiO₃(100) single crystal substrate.

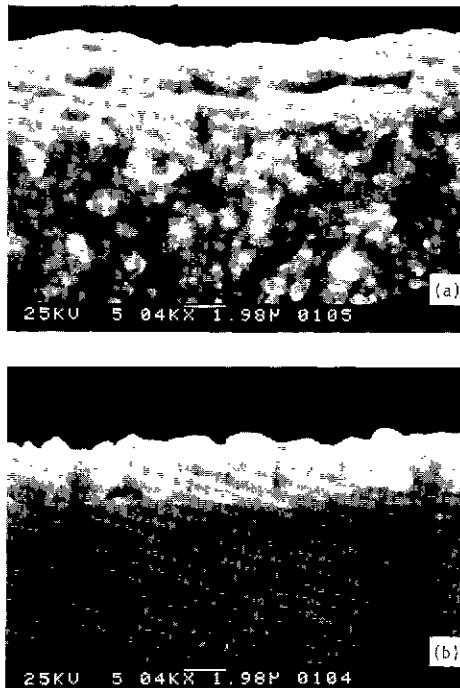


Fig.7. Cross-sectional view of cleaved surface for the films prepared on (a) YSZ polycrystalline substrate and (b) SrTiO_3 (100) single crystal substrate.

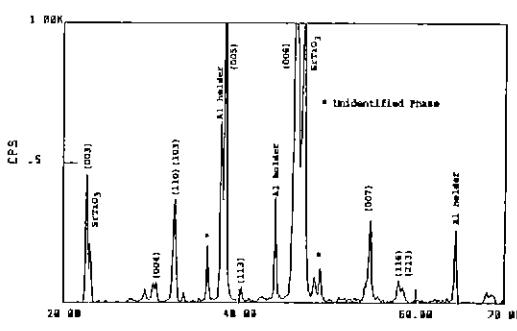


Fig.8. X-ray Diffractogram of thin film deposited on SrTiO_3 (100) single crystal substrate.

SrTiO_3 (100) 단결정 기판을 사용한 박막의 임계 전류밀도를 측정한 결과 J_c 가 $\sim 10^5 \text{ A/cm}^2$ (at 12K)으로 나타나 YSZ 다결정기판을 사용한 경우보다 100배 이상 향상 되었음이 확인되었는데, 이는 잘 발달된 1-2-3상에서 a-b 평면이 전류의 흐르는 방향으로 선택적인 배열을 하고 있

음을 의미한다. 본 실험에서는 박막 증착시 기판을 의도적으로 가열하지는 않았으나 현재 제작 중인 기판 가열장치를 사용한 기판 가열과 RTA 열처리를 통하여 전류의 흐름 능력이 더욱 큰 박막의 제작이 가능할 것으로 기대 한다.

4. 결 론

RF sputtering 방법으로 초전도체 박막을 제조할 때 큰 어려움 중의 하나로 데두되는 문제인 조성의 조질을 위해 Y-Ba-Cu-O target 위에 CuO pellet를 사용하여 원하는 박막의 조성을 얻을 수 있었다. 특히 부족한 Cu의 조성은 target에서의 CuO/YBaCuO의 표면비를 조절하여 성공적으로 조절할 수 있었으며, RTA 방법으로 열처리 하였을 경우 결정성이 좋고, grain의 크기가 크며, 좁은 전이온도 영역을 가지는 박막을 얻을 수 있었다. SrTiO_3 단결정 기판을 사용하여 $T_{c, zero}$ 가 88K인 초전도 박막을 제조하였으며, SrTiO_3 단결정 기판에 증착한 박막에서는 열처리 후 c-축으로 방향성을 가진 grain들이 잘 발달되어 있음을 확인하였다.

REFERENCES

1. H. Adachi, K. Setsune, T. Mitsuyu, K. Hirochi, Y. Ichigawa, T. Kamada and K. Wasa, "Preparation and Characterization of Superconducting Y-Ba-Cu-O Thin Films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L709 (1987).
2. H. Asano, K. Tanabe, Y. Katoh, S. Kubo and D. Michikami, "High T_c Y-Ba-Cu-O Thin Films Prepared by Dual Magnetron Sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L 1221 (1987).
3. R.B. Laibowitz, R.H. Koch, P. Chaudrahi and R.J. Gambino, "Thin Superconducting Oxide Films", *Phys. Rev.*, **B 35**, 8821 (1987).
4. P. Chaudrahi, R.H. Koch, R.B. Laibowitz, T. R. McGuire and R.J. Gambino, "Critical-Current Measurements in Epitaxial Films of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Compound", *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2684 (1987).
5. D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X.D. Wu, S.A. Shaheen, N. Jiswari, Y.H. Min-Lee, W.L.

RF Magnetron Sputtering 방법에 의한 고온 초전도 박막 제조를 위한 조성 조절 및 열처리 효과

- McLean and M. Croft, "Preparation of Y-Ba-Cu Oxide Superconductor Thin Films Using Pulsed Laser Evaporation from High T_c Bulk Material", *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 619 (1987).
6. X.D. Wu, A. Inam, T. Venkatesan, C.C. Chang, E.W. Chase, P. Barboux, J.M. Tarascon and B. Wilkens, "Low-Temperature Preparation of High T_c Superconducting Thin Films", *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 754 (1988).
7. C. Webb, S.L. Weng, J.N. Eckstein, N. Missert, K. Char, D.G. Schlon, E.S. Hellman, M.R. Beasley and J.S. Hanis, "Growth of High T_c Superconducting Thin Films Using Molecular Beam Epitaxy Techniques", *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 1191 (1987).
8. H. Yamane, H. Kurosawa, H. Iwasaki and Y. Muto, "Preparation of Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Films by CVD", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L827 (1989).
9. F. Radpour, R. Singh, S. Sinha, A.M. Tulpule, P. Chou, R.P.S. Thakur, M. Rahmati, N.J. Hsu and A. Kumar, "Preparation of Y-Ba-Cu-O Superconducting Thin Films Using BaF_2 as a Buffer Layer", to be Published in *Appl. Phys. Lett.*
10. R.W. Simon, C.E. Platt, A.E. Lee, G.S. Lee, K.P. Daly, M.S. Wire, J.A. Luine and M. Urbanik, "Low-Loss Substrate for Epitaxial Growth of High-Temperature Superconductor Thin Films", *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 2677 (1988).
11. S. Miura, T. Yoshitake, S. Matsubara, Y. Miyasaka, N. Shohata and T. Satoh, "Epitaxial Y-Ba-Cu-O Films on Si with Intermediate Layer by RF Magnetron Sputtering", *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1967 (1988).
12. R.L. Sandstrom, W.J. Gallapher, T.R. Dinger, R.H. Koch, R.B. Laibowitz, A.W. Kleinsasser, R.J. Gambino and M.F. Chischolm, "Reliable Single-target Sputtering Process for High-Temperature Superconducting Films and Devices", *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 444 (1988).
13. A. Davidson, A. Palevski, M.J. Brady, R.B. Laibowitz, R. Koch, M. Scheuermann and C.C. Chi, "In-situ Resistance of $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Films During Annealing", *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 157 (1988).
14. Q.Y. Ma, T.J. Licata, X. Wu and E.S. Yang, "High T_c Superconducting Thin Films by Rapid Thermal Annealing of $\text{Cu}/\text{BaO}/\text{Y}_2\text{O}_3$ Layered Structures", *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 2229 (1988).
15. D.K. Lathrop, S.E. Lussek and R.A. Buhrman, "Production of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ Superconducting Thin Films In-situ by High-Pressure Reactive Evaporation and Rapid Thermal Annealing", *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 1554 (1987).
16. M.J. Chima, J.S. Schneider and S.C. Peterson, "Reaction of $\text{Ba}_2\text{YC}_{1-x}\text{O}_{6.9}$ Films with Yttria-Stabilized Zirconia Substrates", *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 710 (1988).
17. S.S. Yom, T.S. Hahn, Y.H. Kim, H. Chu and S.S. Choi, "Plasma Luminescence Spectroscopy for RF-sputtering Growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ", The 11th Workshop on High T_c Superconductivity, Yong-Pyong, Korea(August, 1989).