

RF-Magnetron Sputtering에 의한 Bi-Sr-Ca-Cu-O 초전도 박막의 제조

홍철민 · 박현수

전남대학교 무기재료공학과
(1993년 11월 22일 접수)

Fabrication of Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Thin Films by RF Magnetron Sputtering

Cheol-Min Hong and Hyun-Soo Park

Dept. of Inorganic Materials Eng Chonnam Nat. Univ
(Received November 22, 1993)

요 약

Bi-Sr-Ca-Cu-O 초전도 박막을 rf-magnetron sputtering 방법으로 Si(P-111) 기판위에 buffer층없이 증착시킨 후, 열처리 온도를 변화시키면서 산소분위기에서 열처리하여 시편을 제작하고, 임계온도 측정, XRD, SEM으로 전기 저항의 온도의존성, 중간상 생성 분석, 미세구조와 표면 형태를 관찰하였으며, ESCA로 박막의 화학조성과 박막-기판의 계면에서 interaction을 조사하였다. 600°C와 700°C로 산소중에서 열처리한 박막의 경우, 전이 시작 온도는 각각 90 K와 85 K였으며, Tc(Zero)는 22 K와 31 K이었다. 열처리 온도가 700°C 일 때 초전도상의 분율이 가장 높았으며, 증착된 박막은 smooth한 미세구조를 가졌다. ESCA 분석 결과 박막의 조성이 깊이에 따라 균질하였다.

ABSTRACT

The Bi-Sr-Ca-Cu-O thin films were deposited by RF-magnetron sputtering method on Si(P-111) wafer without a buffer layer and annealed at various temperatures in oxygen atmosphere. The temperature dependence of electrical resistance, the microstructure of intermediate phase, and the surface morphology of films were examined by four probe method, XRD, and SEM, respectively. The chemical composition and the depth profile of the films were determined by ESCA spectra. Thin films annealed at 600°C and 700°C in oxygen atmosphere showed onset temperatures of 90 K and 85 K, and Tc (zero) of 22 K and 31 K, respectively. The sample annealed at 700°C had the highest volume fraction of superconducting phase and showed smooth microstructure. In ESCA spectra, the thin films were homogeneous with depth.

1. 서 론

1988년에 들어와서는 많은 과학자들의 관심이 고온 초전도체의 개발과 이의 효율적인 응용에 모아지게 되는데 실용성이 높은 내부 연결 소자(interconnect device)나 초전도체/반도체 소자, 초전도체/절연체/반도체, 초전도체/반강자성체 등과 같은 초미세 전자 소자를 만들기 위하여 필수적인 초전도체의 박막화 기술과 전자 통신 분야에서 필요한 연성 초전도선(flexible superconducting wire) 제작을 위한 선재화 기술의 시급한 개발이 필요하게 되었다.

초전도 박막(superconducting thin film) 제작 방법에는 Sputtering법^{1,2)}, Electron beam deposition법³⁾, Pulsed laser ablation법⁴⁾, Sol-gel법^{1,2,11)}, CVD(Cheical Vapor Deposition)법^{5,6)}, MBE(Molecular Beam Epitaxy)법⁸⁾, Thermal Evaporation법⁹⁾ 등 여러가지 방법이 있으나 본 실험에서는 초전도 박막을 제조하는데 있어서 가장 효율적인 biased rf-magnetron sputtering을 이용하였다¹⁰⁾.

초전도 박막의 제조에 있어서 Jc 향상을 위해서는 초전도 박막과 기판간에 lattice matching이 이루어져, epitaxial growth가 되게 해야 하며, thermal matching 또한 고려되어야 한다. 초전도 박막 제조에 많이 쓰이고 있는

기판을 보면 Si, YSZ(Yttrium Stabilized Zirconia), Al_2O_3 , MgO, BaF, SrTiO₃, SrF₂, CaF₂, GaAs 등이 있으나 대개가 高價이며, 특히 SrTiO₃ 등과 같은 새로운 기판을 개발하거나, 양질의 초전도 박막을 얻기 위해 buffer layer를 이용하는 연구가 진행되고 있다¹⁰⁾. 특히 기판이 metal이나 Si인 경우 고온 초전도 박막을 얻기 위해 고온(700~900°C)으로 열처리 할 때는 심한 상호 확산 때문에 양질의 초전도 박막을 제조하기가 어렵다.

그러나, 초미세 전자 소자에 초전도 박막을 응용하기 위해서는 반도체 또는 금속위에 직접 박막을 형성시키는 것이 보다 가치가 있으며 해결해야 할 문제이므로, 본 실험에서는 close packing이 용이한 Si(P-111) 기판위에 buffer layer없이 biased rf-magnetron sputtering 방법을 이용해서 Bi-Sr-Ca-Cu-O 박막을 제조하였다. 실험시 다량의 target 제조가 쉽고, 약 60 K의 임계온도를 갖는 Bi₂O₃, SrO, CaO, CuO의 물비가 1 : 2 : 2 : 3인 target을 제조하여 target의 물성을 임계온도 측정, XRD 분석을 통해 조사하고, 그로부터 제조된 박막의 조성 변화 그리고, 표면 및 깊이에 따른 조성의 비교 분석, 박막-기판 사이 계면에서의 상호 작용과 상호 확산을 ESCA 분석을 통해 알아보았으며, 전기저항의 온도의존성 측정, XRD 분석, SEM 관찰을 통해 박막의 annealing 조건에 따른 물성 변화를 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. Bi-Sr-Ca-Cu-O 초전도체(Target)의 제조

본 실험에서는 bulk 시편 제조 용이성을 위해 Bi : Sr : Ca : Cu의 molar ratio가 2 : 2 : 2 : 3이 되도록 target의 조성을 정하였다. One-step reaction에 의해 Bi계 초전도체를 합성하면, 출발물질들 사이의 반응성 차이에 의해 복잡한 중간상이 생성되고, 완전한 탈탄산이 이루어지지 않으며, 또한 탄산염은 상분리와, 고온상의 형성을 저지하고¹⁷⁾ 초전도 박막의 질을 떨어뜨린다. 약 900°C 정도로 하소시킬 경우 Bi₂O₃의 휘발로 인한 조성 변화를 극소화하기 위해 Bi₂O₃를 제외한 SrCO₃, CaCO₃, CuO 분말을 혼합한 후, 900°C로 공기중에서 12시간 동안 하소시킨 후 균일한 반응성을 갖는 Sr-Ca-Cu-O 화합물이 생성되도록 하기 위해, 위와 같은 작업을 2차례 반복하였다. 그런 다음 이 Sr-Ca-Cu-O 화합물과 적정량의 Bi₂O₃를 첨가하여 혼합 및 분쇄를 행한 후 직경 2 inch 원형 mold에서 15000 psi 압력으로 성형시켰다. 그 후 성형체를 840°C로 4시간 동안 공기중에서 소결시켜 sputtering target을 얻었다.

2.2. Bi-Sr-Ca-Cu-O 초전도 박막의 제조

본 실험에서는 RF-Magnetron Sputtering 장치를 사용하여 Bi-Sr-Ca-Cu-O계 초전도 박막을 제조하였다.

Sputtering target과 electrode와의 접촉 저항을 줄이기 위해 사이에 graphite paste를 발랐으며, 기판에 증착된 물질의 re-sputtering을 막기 위해 target와 기판 사이의 거리를 밀게(8 cm) 조정하였다. Plasma 발생용 기체인 Ar gas를 chamber내로 주입하고 가장 안정한 plasma를 발생시키기 위해 sputtering gas pressure를 6×10^{-1} torr로 일정하게 유지시켰다. Ar gas를 주입후 plasma를 발생시키는데 이때 power는 30 W, frequency는 13.56 MHz였으며, sputter된 원자가 기판에 효율적으로 증착되게 하기 위해서 기판에 110 V, 0.04 A의 bias를 걸어 주었으며, 증착속도의 향상을 위해 기판은 회전시키지 않았다. 이상의 process 조건은 증착 효율, 박막의 균질성, 부착성, target의 수명 등을 고려해 여러 차례의 예비 실험 후 결정된 값이며, 또 조성이 Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x인 초전도체의 열팽창 계수를 보면 c축이 $1.85[10^{-5}/K]$, a=b축이 $0.97[10^{-5}/K]$ 으로 a축이 $2.40[10^{-6}/K]$ 인 Si기판과 큰 차이가 있으므로 증착시 기판의 온도를 300°C로 하여 열팽창 계수차로 인한 박막의 물성 저하를 극소화시켰다.

증착후 활성이 매우 강한 박막을 5×10^{-5} torr 진공하에서 상온까지 냉각후 ex-situ annealing하였다. 이때 열처리 온도가 700°C 이상일 경우 열팽창 계수차이 때문에 유도된 미세 균열이 SEM 분석시 관찰되었는데 이는 특히 박막의 Tc를 저하시키므로, 열처리 온도를 600°C, 700°C로 하여 각각 30 min., 10 min. 동안 열처리하였고, 냉각속도는 박막을 열충격으로부터 보호하기 위해 2°C/min.으로 서냉시켰으며 산소는 1 atm하에서 2 l/min 속도로 유입시켰다.

2.3. Target의 물성 조사

준비된 target의 임계온도를 dc four-probe 방식으로 측정하고, 고온, 저온 초전도상 및 여러 중간상의 생성과 초전도상의 격자상수를 알아보기 위해 XRD 분석을 하였으며, 그 미세구조를 조사하기 위해 파단면을 SEM 관찰하였다.

2.4. 박막의 특성 조사

얻어진 최종 시편의 온도에 따른 전기저항을 dc four-probe 방법으로 측정하였으며, 시편에 Cu선을 Indium으로 점 용접을 하므로써 접촉저항을 줄였으며, two-step reaction에 의해 제조된 시편의 중간상과 고온 및 저온

초전도상의 생성 여부를 알아보기 위해서 X-선 회절(XRD)분석을 행하였고, 시편의 미세구조를 조사하기 위해, 주사형 전자현미경을 사용하여 관찰하였다. 또, 증착된 박막의 화학적 조성과 깊이에 따른 조성비의 변화, 그리고 박막과 Si기판간의 상호작용, 계면확산 정도를 알아보기 위해 ESCA를 이용해 박막의 표면 분석과, 10 sec 동안 Ar⁺ 이온 beam으로 sputter시킨 후에 분석하여 화학적 조성을 알아보고, 표면에서부터 depth profiling 하였다. 이때, Ar⁺ 이온 beam의 power는 4.5 KV-50 mA 였으며 분석 면적은 2.83×10⁻³ mm²이었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Target의 물성 조사

3.1.1. 임계온도 측정

Fig. 1에 target의 온도에 따른 전기저항 변화를 측정하여 그 결과를 나타냈다. Bi계 초전도체에는 T_c가 110 K인 고온상과 80 K인 저온상이 공존하므로 two-step transition하게 되는데 여기에서 전이시작 온도는 110 K 이었으며, 0의 저항을 가지는 임계온도는 65 K였고, 상온에서 시편의 비저항은 0.0634 Ω·cm였다.

3.1.2. X-선 회절분석(XRD)

Fig. 2에 target의 X-선 회절 분석한 결과를 나타냈는데, 본 시료는 low-T_c상과 unknown phase(2θ=31.90), high-T_c상으로 이뤄져 있음을 알 수 있다.

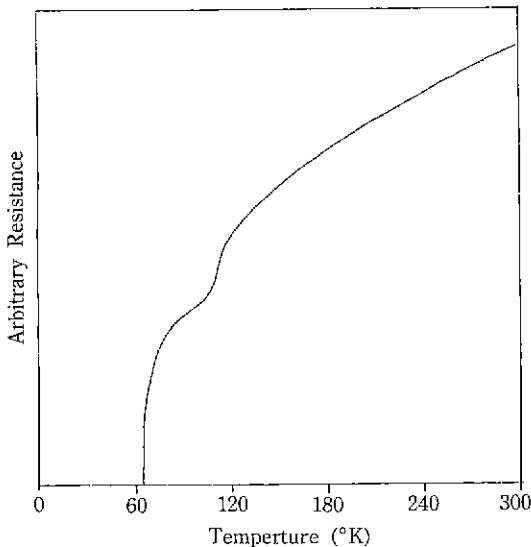


Fig. 1. Temperature dependence of electrical resistance for Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x fabricated by two step reaction.

One-step reaction일 때 하소온도에서 SrCO₃의 분해 온도가 높기 때문에 그것은 CuO와 거의 반응하지 않은 중간상을 생성한다. 그러나, two-step reaction에 의해 제조된 본 시편에서는 탄산염 형태를 사용하지 않고 Sr-Ca-Cu-O 화합물을 사용하므로 반응성이 크게 향상된 CuO가 중간상을 분해하여 high-T_c상의 생성을 빠르게 하며 미반응 CuO는 700°C 이상에서 소멸되고, low-T_c상과 유사하게 소성시간을 연장하면 분해되어 high-T_c상으로 전이해가는 unknown phase와 high-T_c상이 생성되므로 반응하지 않은 CuO, 또는 다른 중간상은 거의 존재하지 않았다. 위의 결과는 Matsui 등¹⁹⁾이 보고한 것과 일치하는데 여기에서, low-T_c상이 거의 대부분을 차지하며, unit cell은 a=5.4 Å, b=27.0 Å, c=30.8 Å의 격자상수를 가지는 Orthorhombic 구조이며, Sub-cell은 a=b=5.4 Å, c=30.8 Å의 격자상수를 갖는 tetragonal (or, pseudo-tetragonal) 구조를 갖음을 알 수 있었다.

3.2. 박막의 물성 조사

3.2.1. 온도에 따른 전기저항 측정

Fig. 3에 산소분위에서 (a) 600°C, 30 min., (b) 700°C, 10 min.으로 열처리시킨 시편의 온도에 대한 전기저항의 변화를 나타냈다. (a) 시편의 경우 전기저항이 0으로 떨어지기 시작하는 온도(on-set point)는 90 K였으며, 전기저항이 0인 온도(off-set point)는 22 K이고, (b) 시편의 경우에는 on-set point는 85 K, off-set point는 31 K이었다. 여기에서 볼 수 있는 반도체적 특성은 입자간의 경계와 산소 공결자의 무작위 배열, 또는 이온 반경의 차이에 의해 Cu-O면에 결함이 생겨서 異面의 금속성 성질이 약화되므로써도 생긴다고 알려져 있다.

박막이 여러 종의 중간상을 함유하는 multiphase 형태이고, 공기중의 불순물로 인한 화학적 침해, 또는 박막과 기판간의 열팽창계수 차이로 인한 열처리시 어느

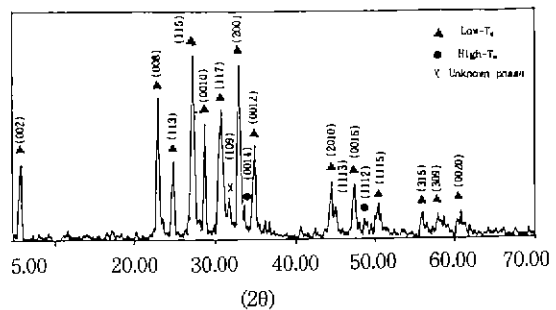


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x superconductor prepared by two step reaction.

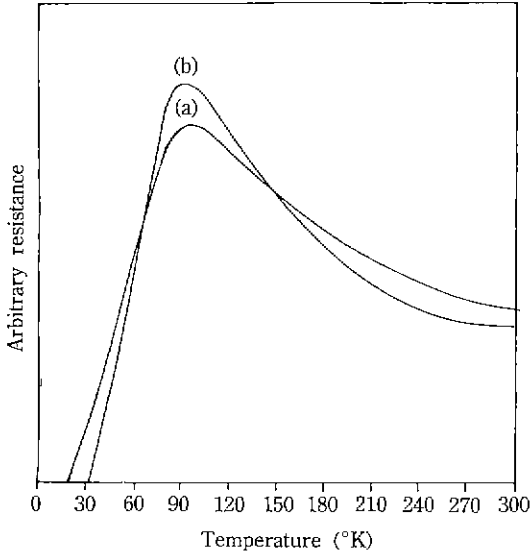


Fig. 3. Temperature dependence of electrical resistance annealed at (a) 600°C (b) 700°C in O₂ atmosphere.

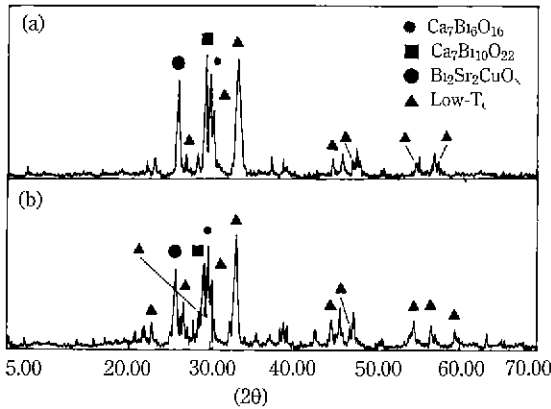


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for Bi-Sr-Ca-Cu-O thin films annealed at (a) 600°C (b) 700°C in O₂ atmosphere.

정도의 물리적 결함이 유도되었기 때문에 초전도 박막의 임계온도가 많이 저하되었음을 알 수 있었다.

3.2.2. X-선 회절분석(XRD)

Fig. 4에 산소분위기에서 서냉한 X-선 회절분석 결과를 나타냈다. 증착시 기판을 300°C로 가열하였으나, 이는 결정화 온도에 미치지 못하므로 열처리 전의 박막은 amorphous 상태였으며 예비 실험에서 XRD를 통해 매우 broad한 peak를 보였었다. 그러나, 열처리후의 박막은

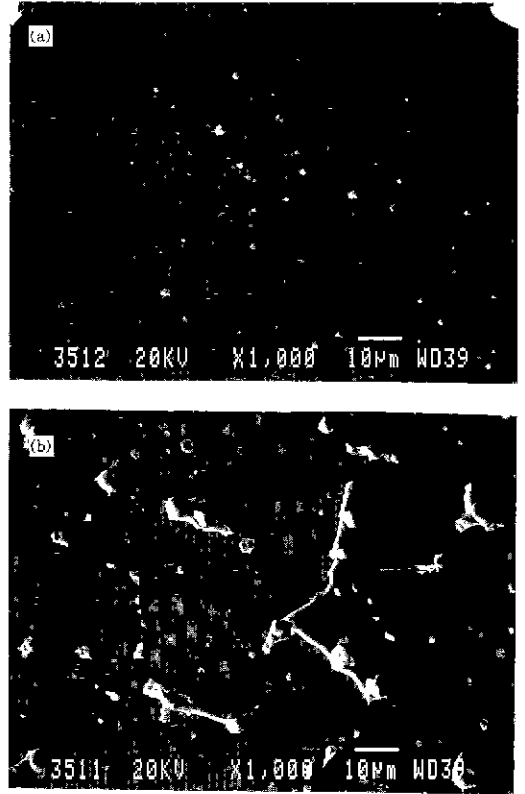


Fig. 5. Scanning electron microscopy image for Bi-Sr-Ca-Cu-O thin films annealed at (a) 600°C (b) 700°C in O₂ atmosphere.

결정화되어 있음을 알 수 있었다. 박막의 조성은 출발 물질의 화학식인 Bi₂Sr₂Ca₂Cu₂O_x와는 다른 중간상과 T_c=20 °K인 Bi₂Sr₂CuO_x상¹⁵⁾ 또는, T_c=80 °K인 Bi₂Sr₂CaCu₂O_x의 저온상¹⁶⁾을 함유하는 multiphase 형태를 띠었으며, 예비 실험에서는 600°C 이하의 낮은 온도에서는 Ca₇Bi₁₆O₂₂와 Bi₂Sr₂CuO_x, Ca₇Bi₁₀O₂₂상 등 C-축이 24 Å 이하인 semiconductor-like상(중간상)과 Bi₂Sr₂CaCu₂O_x의 저온상이 주를 이룸을 알 수 있었다. (a)에서 온도가 600°C일 경우 많은 양의 Bi₂O₃가 반응해 Bi₂Sr₂CuO_x상의 양이 증가하였고, (b)에서 온도가 더 증가할수록 각 중간상의 분율이 상대적으로 감소하였으며, 주로 저온상인 Bi₂Sr₂CuO_x와 Bi₂Sr₂CaCu₂O_x상이 관찰되었다. 이는 Fig. 1의 결과와도 일치하고 있다.

박막내의 초전도상은 중간상의 존재로 인해 강한 방향성을 갖지는 못했는데, 이는 T_c 뿐만 아니라 J_c 도한 낮게 한다. XRD 분석결과 제조된 박막은 여러 종의 중간상과 Low-T_c상이 공존하는 multiphase로서 존재했

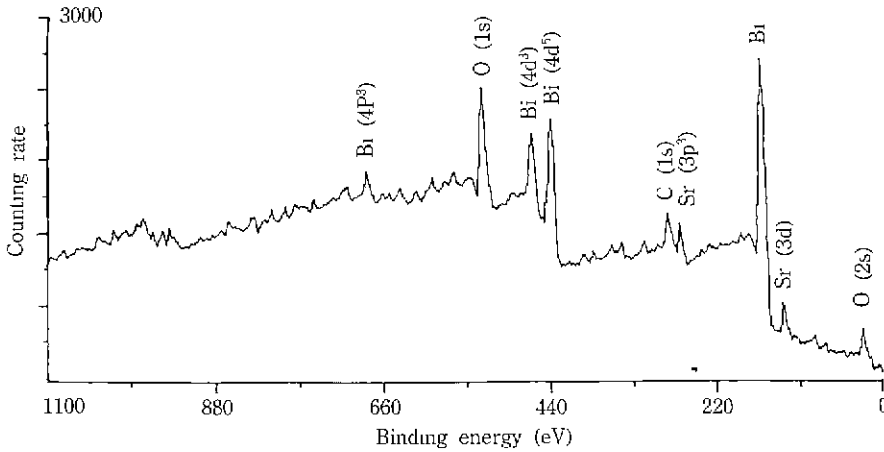


Fig. 6. ESCA surface composition of unannealed Bi-Sr-Ca-Cu-O superconducting thin films.

는데, (Bi, Ca)O_x의 중간상은 600°C에서 생성되며, 700°C 근처에서 SrO와 CuO가 반응에 참여해 (Bi, Sr, Cu)O_x를 생성시킨다는 것을 알 수 있었다¹⁷⁾.

3.2.3. 주사전자현미경 관찰(SEM)

증착시킨 후 열처리하지 않은 시편은 smooth하고 광택있는 표면을 가지고 있었으며, SEM 관찰 결과 배율을 약 10000배 정도 높여도 결정이나 거친면을 찾을 수 없고, 매우 미세한 표면에서 특별한 image를 관찰할 수 없었다. 그러나, 박막을 열처리시킴에 따라 결정화와 segregation이 시작되어 표면 smoothness가 변화되었다.

Fig. 5에 증착된 박막을 산소분위기 중에서 열처리한 시편의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진을 나타냈다. (a) 시편의 경우 600°C에서 열처리했을 때는 거의 smooth한 표면이 관찰되었으나, (b) 시편은 700°C로 열

처리 온도가 증가함에 따라 과립상이 더 크게 성장하였으며, 물질 이동의 결과로 거친 표면조직이 관찰됐다.

3.2.4. ESCA 분석

Fig. 6에 열처리하지 않은 시편의 표면 분석 결과를 나타냈다. Bi계 초전도체내의 carbon은 상분리를 촉진하고 고온상 생성을 지연시키므로, 이를 최대한 제거시키기 위해 two-step reaction 방법으로 target을 제조하였으나, 증착시 chamber cleaning 부주의 또는 증착후 공기중에서 미량의 탄화물이 박막에 흡착되어 미량의 carbon이 불순물로서 존재함을 관찰할 수 있었다. Si peak가 검출되지 않는 것으로 보아 기판으로부터의 확산이 일어나지 않았음을 알 수 있다.

Fig. 7은 700°C로 열처리한 시편에 대해서 Ar⁺이온 beam으로 10 sec 동안 etching시킨 후에 그 지점의 조

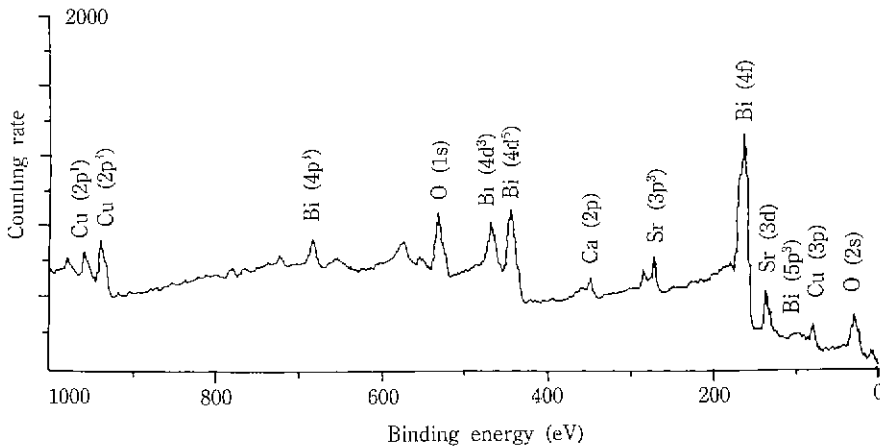


Fig. 7. ESCA surface composition of unannealed Bi-Sr-Ca-Cu-O superconducting thin films after 10 sec etching.

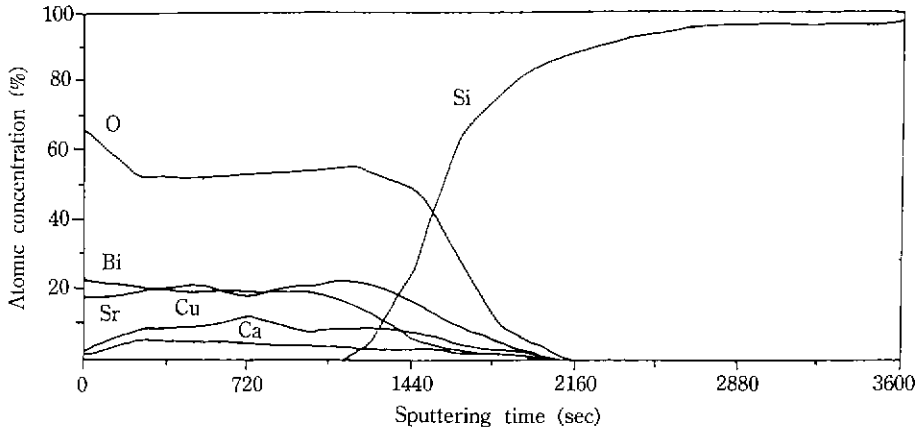


Fig. 8. ESCA depth profiling of Bi-Sr-Ca-Cu-O superconducting thin films annealed at 700°C for 10 min. in O₂ atmosphere.

성과 불순물의 변화를 관찰한 것이다. 여기에서, 표면에서 보다 Bi양이 약간 감소하고 Sr, Ca, Cu는 약간 증가하였으며 O와 C의 양은 비교적 많이 감소되었음을 알 수 있었고, 이 부분에서 박막의 화학조성은 Bi : Sr : Ca : Cu : O = 4.07 : 3.01 : 1 : 2.13 : 9.02이었다.

박막의 깊이에 따른 조성변화, Si 기판과 박막의 상호작용과, 계면확산 정도를 알아보기 위해 depth profiling하였는데, 열처리 온도가 높아질수록 상호작용이 심하므로 Fig. 8에 산소중에서 700°C로 열처리한 시편의 sputter 시간에 따른 Bi, Sr, Ca, Cu, O 및 Si에 대하여 이들의 상대적인 양을 atomic concentration(%)으로 나타냈다. 분석 결과 박막이 대체적으로 균일하게 증착되어 있었으며, 산소중에서 열처리하였으므로 열처리하지 않은 시편에서보다 산소의 양이 증가하였고 표면에서 산소확산 영역까지는 안쪽으로 들어갈수록 그 양이 점차 감소함을 알 수 있었다. 계면에서 박막과 Si기판 사이의 상호작용은 심하게 이루어졌으나, 박막의 두께는 이 상호작용 영역보다 충분히 두꺼운 2 μm로서 표면 근처에서 Si 원자는 검출되지 않았다.

4. 결 론

Bi-Sr-Ca-Cu-O 초전도 박막을 Si(P-111) 기판 위에 buffer layer없이 biased rf-magnetron sputtering 방법으로 제조한 후, 열처리 조건이 박막의 물성에 미치는 영향을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 산소중에서 600°C, 700°C로 열처리한 시편은 T_{c(onset)}가 각각 90 K, 85 K이었고 T_{c(Zero)}는 각각 22 K, 31

K이었다.

2. XRD 분석 결과 열처리 온도가 600°C 일 경우 여러 종류 중간상이 생성되며 700°C로 온도가 높아짐에 따라 분해되어 초전도상을 생성함을 알 수 있었다.

3. SEM 사진 관찰 결과 시편은 비교적 smooth한 표면을 가졌으며, 온도가 증가할수록 결정화와 물질이동의 결과로 표면이 거칠어지며 과립상이 생성되었다.

4. ESCA 표면 분석과 depth profiling 결과 산소중에서 열처리하였을 때 표면 근처에서 산소가 증가되어 있었고, 깊이에 대해 박막의 조성비가 상당히 균일함을 알 수 있었다. 박막-기판의 계면에서 interaction이 비교적 심했으나 표면 근처에서 Si는 검출되지 않았으며, Si 확산에 의한 초전도 박막의 물성 저하는 없었다.

감사의 글

본 연구는 1991년도 한국과학재단의 연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. S. Miura, H. Tsuge, T. Yashitake, and S. Matsubara, "Epitaxial Y-Ba-Cu-O Films on Si with Intermediate Layer by RF Magnetron Sputtering," *Advances in Superconductivity* (Tokyo: Springer Verlag press, 1988) 539.
2. K. Ohbayashi, T. Ushida, T. Tsunooka, K. Ohya, and H. Banno, "Properties of Superconducting Bi-Sr-Ca-Cu-O Thin Films Prepared by Controlling Sputtering

- Condition and Annealing Atmospheres," *Advances in Superconductivity* (Tokyo: Springer Velag press, 1988) 551.
3. M. Mukaida, K.I. Kurada, and S. Miyazawa, "Preparation and Electrical Properties of 107 K-BiSrCaCuO Superconducting Thin Films," *Advances in Superconductivity* (Tokyo: Springer Velag press, 1988) 609.
 4. S.J. Golden, T.E. Bloomer, F.F. Lange, and A.K. Cheatham, "Processing and Characterization of Thin Films of the Two-Layer Superconducting Phase in the Bi-Sr-Ca-Cu-O System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(1), 123 (1991).
 5. R. Singh, S. Sinha, N.J. Hsu, and P. Chou, "In-Situ Deposition of BaF₂ as a Buffer Layer and the Superconducting Thin Films of Y-Ba-Cu-O on Silicon Substrate by Chemical Vapor Deposition," *J. Appl. Phys.*, **67**(8), 3764 (1990).
 6. K. Shinohara, F. Munakata, and M. Yamawaka, "High-T_c Superconductor Prepared by Chemical Vapor Deposition," *Advances in Superconductivity* (Tokyo: Springer Velag press, 1988) 489.
 7. T. Kimura, M. Ihara, K. Ikeda, and M. Ozeki, "CVD of Bi-Sr-Ca-Cu-O Thin Films," *Advances in Superconductivity* (Tokyo: Springer Velag press, 1988) 495.
 8. R. Cabanel, J.P. Hirtz, H. Teherani, and G. Creuzet, "Superconducting Thin Films of YBa₂Cu₃O₇ and ErBa₂Cu₃O₇ Grown by Molecular Beam Epitaxy," *Advances in Superconductivity* (Tokyo: Springer Velag press, 1988) 523.
 9. T. Yoshitake, T. Satoh, Y. Kubo, and H. Igarashi, "Preparation of 107 K Superconducting Thin Film in Bi-Sr-Ca-Cu-O System by Coevaporation," *Advances in Superconductivity* (Tokyo: Springer Velag press, 1988) 517.
 10. J. Shinohara, Y. Ikegami, and T. Kawamoto, "Formation of Crystallized Buffer Layer for High-T_c Superconducting Thin Film," *Advances in Superconductivity* (Tokyo: Springer Velag press, 1988) 641.
 11. David C Paine, Jhon C. Bravman, "Laser Ablation for Materials Synthesis," *Materials Research Society* (1990).
 12. F.H. Chen, and T.Y. Teng, "Formation of High-T_c Superconducting Bi-Sr-Ca-Cu Oxide Thin Films by Spray Pyrolysis of an Oxalate Suspension," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(4), 889 (1990).
 13. S. Nagai, N. Fugimura, T. Iro, and K. Shiraish, "Formation of High-T_c Phase in Pb-Free Bi-Sr-Ca-Cu-O Thin Films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 5A, L826 (1991)
 14. Kenichi Kuroda, Kazuyoshi Kojima, Masami Tanioku, Kazuo Yokoyama and Kichi Hamanaka, "Surface Morphology and Crystal Structures of As-Grown BiSrCaCuO Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering from Three Targets," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(9), 1586 (1989).
 15. J.A. Saggio, K. Sujata, J. Hahn, S.J. Hwu, K.R. Poppelmeier, and T.O. Mason, "Partial Bi-Sr-Cu-O Subsolidus Diagram at 800°C with and Without Lithium Carbonate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(5), 849 (1989).
 16. D.W. Johnson, Jr., and W.W. Rhodes, "Retrograde Densification in Bi₂Sr₂CaCu₂O Superconductor," *J. Am. Soc.*, **72**(12), 2346 (1989).
 17. Yan Ling Chen and Ronald Stevens, "2223 Phase Formation in Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O. II. The Role of Temperature-Reaction Mechanism," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(5), 1150 (1992).
 18. Kang-Ho Song, Hua-Guk Liu, Shi-Xue Dou, and Charles C. Sorrell, "Rapid Formation of the 110 K Phase in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Through Freeze Drying Powder Processing," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(6), 1771 (1990).
 19. M. Matsui, H. Itoh, J. Liu, T. Shimizu, H. Matsuoka, K. Ohmori, and M. Doyama, "Structural Investigation of the High T_c Bi-Sr-Ca-Cu-O," *Advances in Superconductivity* (Tokyo: Springer Velag press, 1988) 891.