

Off-axis Sputtering 방법으로 제조한 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 박막의 초전도상 생성에 관한 연구

심창훈 · 양우석 · 제정호
포항공과대학교 재료금속공학과
(1994년 2월 25일 접수)

Study on the Formation of Superconducting Phases of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Thin Films Prepared by Off-axis Sputtering

Chang-Hoon Shim, Woo Seuk Yang and Jung Ho Je
Department of Materials Science and Engineering
Pohang University of Science and Technology
(Received February 25, 1994)

요 약

산소 음이온에 의한 박막의 resputtering을 방지하기 위해 기판을 타겟과 수직인 위치에 놓고, 반원 형태의 가리개 (shielder)로 가린 off-axis 방법을 사용하였다. 이런 방법을 통해 박막의 resputtering은 감소될 수 있었으며, 2223 상을 보다 낮은 기판온도와 넓은 온도영역에서 생성시킬 수 있었다. 기판온도가 증가함에 따라 2212, 2223, 2212 초전도상이 순서대로 생성되었다. 증착압력이 2×10^{-2} torr 이상일 때는 2223상이, 증착압력이 4×10^{-2} torr 이상일 때는 2212상이 생성되었다.

ABSTRACT

Off-axis sputtering using shielder was used to efficiently prevent negative oxygen ions from resputtering deposited films. In this method, the substrate was located vertically to the target and shielded by the semi-circled steel plate. By using this method, the resputtering could be reduced, and 2223 high- T_c phase could be formed at the lower substrate temperature and in the broader temperature region. As increasing the substrate temperature, 2212, 2223, 2212 superconducting phases were formed by turns. 2223 phase was formed above 2×10^{-2} torr, and 2212 phase was formed above 4×10^{-2} torr.

1. 서 론

Bi-Sr-Ca-Cu-O를 비롯한 고온 산화물 초전도 박막은 sputtering¹⁾, laser ablation²⁾, MOCVD³⁾, MBE⁴⁾ 등의 방법들에 의해 제조되고 있고, 이중 sputtering 방법은 양질의 박막을 쉽게 제조할 수 있어서 많이 사용되고 있다. Bi-Sr-Ca-Cu-O를 비롯한 고온 산화물 초전도 박막 제조시 초전도상 생성을 위해서는 충분한 산소를 공급이 필요한 것으로 알려져 있다^{5,6)}. 그런데, 산소는 플라즈마 내부에서 음이온으로도 존재하며, 이 산소음이온은 타겟 부근의 강한 음의 바이어스로부터 기판쪽으로 가속되어, 박막에 충돌하여 resputtering 현상을 일으킨다⁷⁻⁹⁾. 박

막의 resputtering은 결정격자가 큰 산화물 초전도체의 경우 결정성과 c축 우선배향성을 저하시키며^{7,8)}, 특정원소, 즉 Y-Ba-Cu-O 초전도 박막 제조시에는 Ba성분을 Bi-Sr-Ca-Cu-O 초전도 박막제조시에는 Bi성분을 결핍시켜 target과 박막의 조성 차이를 초래한다⁹⁾.

산소 음이온에 의한 resputtering을 방지하기 위해 압력을 높여 증착하는 방법^{10,11)}과 off-axis sputtering 방법^{6,12)}을 많이 사용하여 왔다. 그러나, 압력을 높여 증착하는 방법은 Bi-Sr-Ca-Cu-O 초전도체의 경우 산소압력이 높아지면 초전도상이 생성되는 온도 또한 상승하므로^{13,14)}, 기판온도를 높여야만 하는 문제점이 있다. Off-axis sputtering 방법은 Y-Ba-Cu-O 초전도 박막 증착에는 많

이 사용되어 왔으나, Bi-Sr-Ca-Cu-O 경우에는 거의 사용된 바 없다.

박막을 resputtering 시키는, 산소 음이온은 200 eV 정도의 높은 에너지를 갖고 있으며, 10^{-2} torr 정도의 압력에서 기판까지 직선적으로 도달하는 것으로 알려져 있다¹⁵⁾. 이런 사실을 이용하여 본 연구에서는 박막의 resputtering을 보다 효과적으로 방지하기 위해 기존의 off-axis sputtering 방법에서 기판 근처에 가리개를 설치하여 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 박막을 증착하였다. 가리개의 설치 유무 및 가리개 크기변화에 따른 박막의 resputtering 방지효과와 그에 따른 초전도상 생성 온도영역에 미치는 영향을 고찰하였다. 또한 적절한 크기의 가리개를 설치하여 resputtering을 충분히 방지한 상태에서 증착압력의 변화에 따른 초전도상 생성과 초전도 특성의 변화를 고찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 r.f magnetron sputtering 장치에서 기존의 off-axis sputtering 방법에서 기판 근처에 가리개를 설치하여 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 박막을 증착하였다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 타겟과 기판 사이의 수직거리는 6 cm, 수평거리는 4 cm이며, 가리개는 기판아래 1.5 cm 지점에 위치하는데 반지름이 2 cm와 3 cm인 반원형태의 철판을 각각 사용하였다.

타겟은 일반적인 powder processing법으로 직경 4 inch, 두께 5 mm로 제작하였으며, ICP 분석결과 금속원소의 조성비율은 Bi : Sr : Ca : Cu = 2.0 : 2.1 : 1.9 : 3.1이었다. 기판은 10 mm×10 mm×0.5 mm 크기의 MgO(100) (Superconductive Inc.) 단결정으로 표면의 defect 제거와 결정성 향상을 위해 1200°C에서 약 12시간 정도 열처

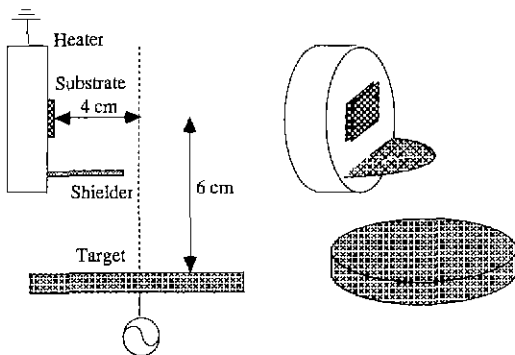


Fig. 1. Schematic diagram showing the position of substrate and target.

리하였다¹⁶⁾. 기판 세척은 trichloroethylene과 acetone에서 각각 10분간 초음파 세척한 후, methanol에 넣고 끓인 다음 건조하여 사용하였다.

기판은 2" 저항 가열기(US inc.)로 가열하였으며, 가열기와 기판과의 열전도도를 높이기 위해 기판을 Ag paste로 가열기 표면에 접착하였다. 기판온도는 K형 열전대로 기판표면온도와 가열판온도를 보정하여 측정하였다. Sputtering 가스로는 산소(99.99%)만을 사용하였으며, 증착 후 시편은 증착 때와 동일한 산소압력에서 가열기 전원을 차단하여 급냉시켰다. Table 1에 증착조건을 요약하였다.

증착된 박막의 조성은 Auger electron spectroscopy (AE- Perkin-Elmer, PHI 600)으로, 상변화는 X-ray diffraction(XRD : Rigaku, D/MAX-3B)으로, 미세구조는 scanning electron microscopy(SEM : Hitachi-570)으로 조사하였다. 또한 박막의 온도에 따른 저항특성은 DC4 probe method로 액체 헬륨 용기에 담그면서 1~10 μA 의 전류를 흘려주면서 양단 사이의 전압을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Shielder 크기와 기판온도에 따른 상변화

Fig. 2는 가리개를 설치하지 않은 기존의 off-axis 방법으로 2×10^{-2} torr 압력에서 기판온도를 610°C에서 700°C까지 변화시키면서 3시간 동안 증착한 박막들의 XRD pattern들이다. 이때 증착속도는 약 530 Å/hr였다. 기판 온도에 상관없이 초전도상은 생성되지 않았고, CaO, CuO, CaCuO₂ 등 주로 Ca와 Cu산화물만이 생성되었다.

Table 1. Sputtering Conditions for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ Films

Target	Bi-Sr-Ca-Cu-O (2.0 : 2.1 : 1.9 : 3.1) (size : 4" diameter)
Substrate	MgO(100)
Substrate position	6 cm high from the target 4 cm distant from the axis center
Substrate temperature	530~700°C
Sputtering gas	O ₂
Gas flow rate	8~10 scan
Base pressure	ow 10^{-6} torr
Working pressure	$8 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-1}$ torr
Rf power	120W
Deposition time	3~5 hours

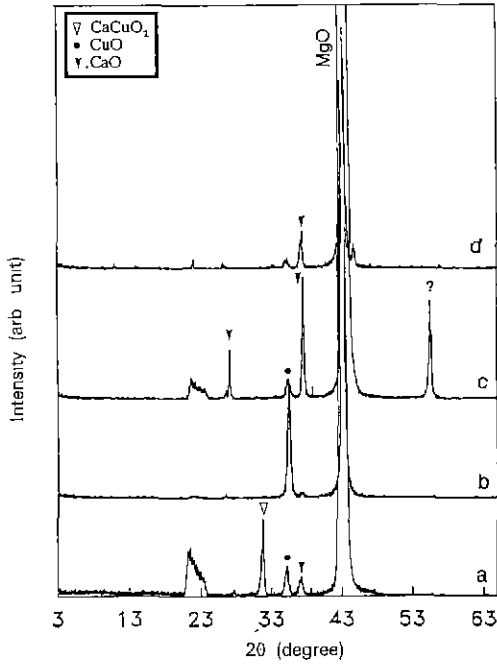


Fig. 2. XRD patterns of films deposited at various substrate temperatures by off-axis sputtering without shielder: (a) 610°C, (b) 640°C, (c) 670°C, (d) 700°C.

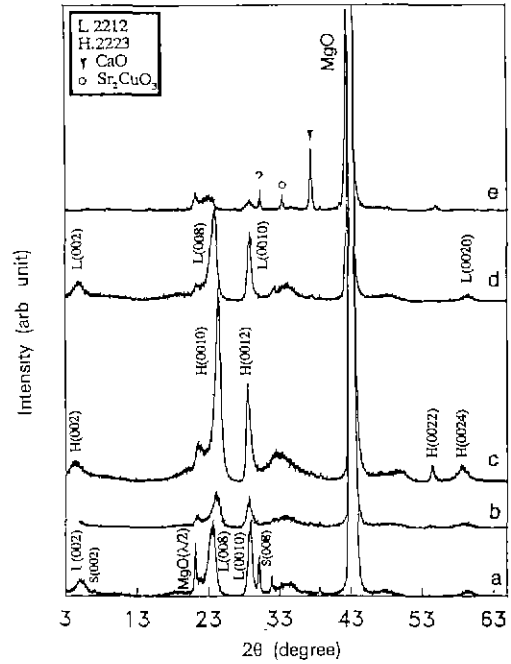


Fig. 3. XRD patterns of films deposited at various substrate temperatures by off-axis sputtering with 2 cm sized shielder: (a) 575°C, (b) 610°C, (c) 640°C, (d) 665°C, (e) 685°C.

이런 결과는 산소 음이온에 의한 박막의 resputtering이 많이 일어난 것에 기인하며, 기존의 off-axis 방법만으로는 resputtering을 효과적으로 방지할 수 없다고 생각되었다.

타겟에서 기판으로 직선적으로 가속되는 산소음이온에 의한 박막의 resputtering을 효과적으로 방지하기 위하여 기판에서 타겟 방향으로 1.5 cm 떨어진 위치에 반지름이 2 cm인 반원형태의 철판, 가리개를 설치하였다. 가리개를 설치함에 따라 증착속도는 약 360 Å/hr로 감소하였다. 이런 방법으로 2×10^{-2} torr 압력에서 기판온도를 575°C에서 685°C까지 변화시키면서 3시간 동안 증착한 박막들의 XRD pattern들을 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 2θ가 21.07° 부근에 나타나는 peak은 MgO(200)의 $K_{\alpha 1}$ $\lambda/2$ 에 의해 나타나는 peak으로 박막과는 관계없는 것이다¹⁷⁾. 기판온도가 575°C 일 때는 2212상과 2201상이 혼재하였다. 610°C 일 때는 2223상이 생성되었는데 peak의 폭이 넓고, 강도가 약한 것으로 보아 결정성이 매우 나쁨을 알 수 있었다. 기판온도가 640°C로 증가함에 따라 2223상의 결정성은 크게 향상되었다. 665°C 일 때는 2212상이 생성되었고, 685°C 일 때는 초전도상은 생성되지 않았으며 Sr_2CuO_3 , CaO, 그리고 몇몇 미확인 상들이

생성되었다. 이런 결과들로부터 가리개의 설치하는 초전도상 생성에 큰 효과가 있었는데, 이는 가리개의 설치에 따른 resputtering 방지효과에 기인한다고 생각되었다.

가리개의 resputtering 방지효과를 증진시키기 위해 가리개의 반지름을 3 cm로 증가시켰다. 가리개의 반지름이 증가함에 따라 증착속도는 약 230 Å/hr로 감소하였다. 이런 방법으로 2×10^{-1} torr 압력에서 기판온도를 530°C에서 685°C까지 변화시키면서 5시간 동안 증착된 박막들의 XRD pattern들을 Fig. 4에 나타내었다. 기판온도가 530°C 일 때 초전도상은 생성되지 않았으며, Ca와 Bi로 구성된 산화물만 생성되었으나, 570°C 일 때에는 2212상이 생성되었다. 기판온도가 590°C에서 625°C까지는 2223상이 생성되었다. 기판온도가 640°C로 증가함에 따라 2223상 이외에 CaO상도 생성되었으며, 2223상의 peak 강도는 감소하였다. 650°C 일 때는 2212상과 CaO상이 생성되었으며, CaO상의 peak 강도는 640°C 일 때 보다 증가하였다. 660°C 일 때 2212상과 Ca와 Bi로 구성된 산화물들이 생성되었으며, 2212상의 peak 강도는 650°C 일 때 보다 크게 증가하였다. 685°C 일 때는 초전도상 이외의 재 2상들만 생성되었다. 이런 결과들로부터 가리개의 반지름을 2 cm에서 3 cm로 증가시키에 따라

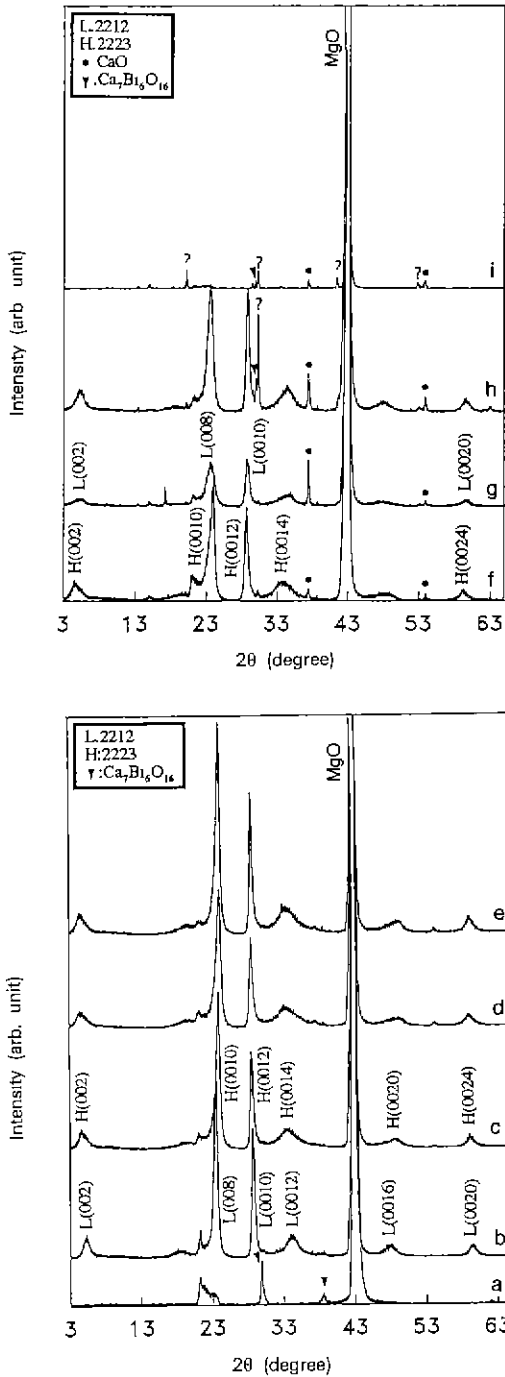


Fig. 4. XRD patterns of films deposited at various substrate temperatures by off-axis sputtering with 3 cm sized shielder: (a) 530°C, (b) 570°C, (c) 590°C, (d) 610°C, (e) 625°C, (f) 640°C, (g) 650°C, (h) 660°C, (i) 685°C.

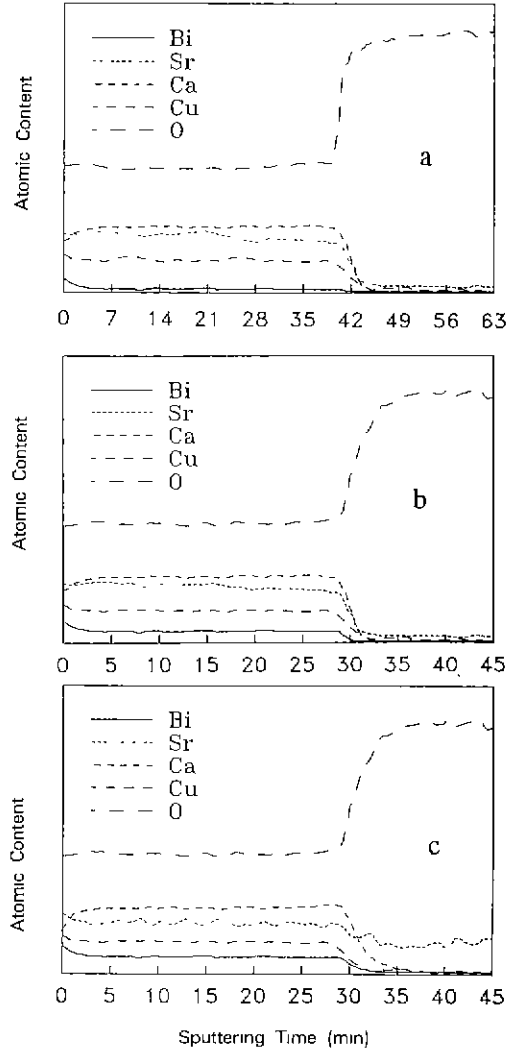


Fig. 5. AES depth profiles of films deposited at 610°C by off-axis sputtering: (a) without shielder, (b) with 2 cm sized shielder, (c) with 3 cm sized shielder.

결정성 좋은 2223상이 생성되는 최소 기판온도가 640°C에서 590°C로 낮아졌고, 기판온도 범위도 640°C 부근에서 590~640°C로 넓어졌다. 이는 가리개 반지름의 증가에 따른 resputtering 방지효과의 증가에 주로 기인하나, 증착속도의 감소에 따른 adatom들의 이동도 향상으로 상대적으로 낮은 온도에서도 c축 격자상수가 큰 2223상 생성이 용이해진 것¹⁸⁾에 기인할 수도 있다고 생각되었다.

가리개의 설치 및 가리개 반지름의 증가에 따른 res-

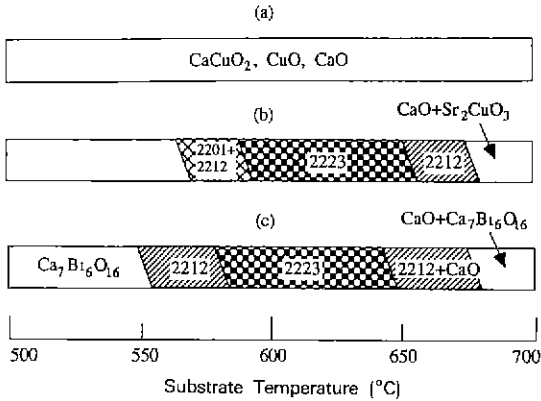


Fig. 6. Phase formation diagram of Bi-Sr-Ca-Cu-O films with substrate temperature in off-axis sputtering: (a) without shielder, (b) with 2 cm sized shielder, (c) with 3 cm sized shielder.

puttering 방지효과의 증가를 확인하고자 Bi-Sr-Ca-Cu-O 초전도 박막의 resputtering시 수반되는 것으로 보고되고 있는 Bi성분의 결핍⁹⁾을 조사하였다. Fig. 5는 가리개를 설치하지 않은 기존의 off-axis 방법과 반지름이 각각 2 cm와 3 cm인 가리개를 설치한 방법으로 2×10^{-2} torr, 610°C 에서 증착한 박막의 조성을 보여주는 AES depth profile 결과이다. 박막의 평균조성을 조사하기 위해 충분히 넓은 면적, 약 $25 \mu\text{m}^2$ 을 주사하여 조사하였다. 그림에서 나타낸 atomic content는 표준시료로 보정되지 않은 값으로 절대값이 아닌 상대값이다. Bi성분의 결핍은 가리개를 설치함에 따라 감소하고, 가리개의 반지름의 증가함에 따라라도 약간 감소하는 경향을 보였다.

가리개를 설치하지 않은 기존의 off-axis 방법과 반지름이 각각 2 cm와 3 cm인 가리개를 설치한 후, 2×10^{-2} torr 압력에서 증착하였을 때 기판온도 변화에 따른 상변화를 Fig. 6에 정리하였다. 가리개를 설치함으로써 초전도상을 생성시킬 수 있었는데, 생성된 초전도상은 기판온도가 증가함에 따라 2212상에서 2223상을 거쳐 다시 2212상으로 변화하였다. 기판온도에 따른 초전도상 생성에 관한 기존의 연구결과들을 살펴보면 기판온도가 높아질수록 adatom들의 이동도가 향상되어 c축 격자상수가 큰 2223상¹⁸⁾ 또는 c축이 $43^{19)}$ 인 상들이 생성된다고 보고되고 있다. 본 실험에서 기판온도가 증가함에 따라 2212상에서 2223상이 생성되는 것은 기존의 결과와 일치한다. 그러나, 기판온도가 더 증가함에 따라 다시 2212상이 생성되는 것은 새로운 결과이다. 이는 본 실험의 특징인 가리개의 설치로 인하여 증착속도가 크게 낮아져 adatom들의 sticking coefficient 차이는 커지고, 따라서

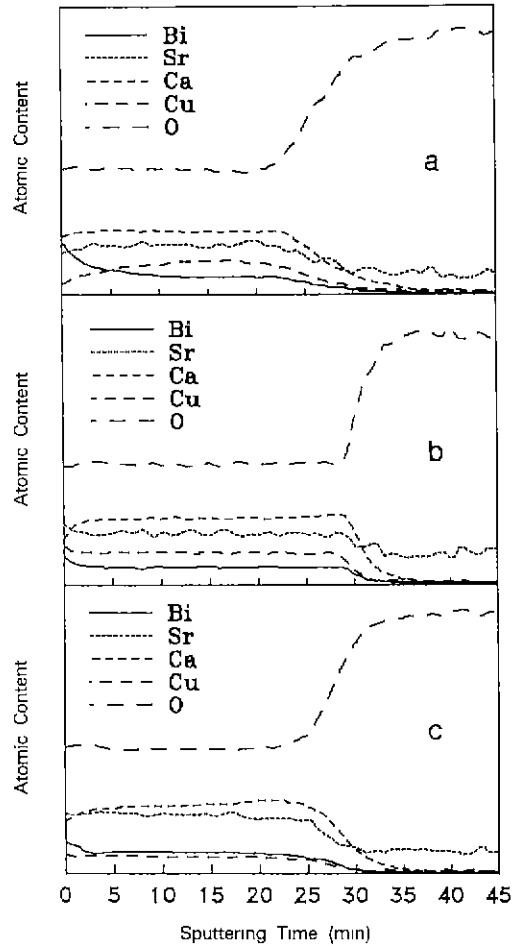


Fig. 7. AES depth profiles of films deposited at various substrate temperatures by off-axis sputtering with 3 cm sized shielder: (a) 530°C, (b) 610°C, (c) 650°C.

높은 기판온도에서 sticking coefficient가 낮은 Cu의 결핍이 커지므로 2212상이 생성되었을 것으로 추측되었다. 이를 확인하기 위하여 기판온도에 따른 박막의 조성을 AES로 분석하였다. Fig. 7은 반지름이 3 cm인 shielder를 설치한 후, 2×10^{-2} torr 압력에서 증착하였을 때 기판온도에 따른 박막의 조성을 보여주는 AES depth profile 결과이다. Cu성분의 결핍은 기판온도가 530°C 와 610°C에서는 관찰되지 않으나, 기판온도가 650°C로 증가함에 따라 명확히 관찰되었다. 기판내부 깊은 곳까지 Sr성분이 침투된 것은 측정상의 오차라고 생각되었다.

3.2. 증착압력에 따른 상변화

Fig. 8은 반지름이 3 cm인 가리개를 설치한 후, 기판

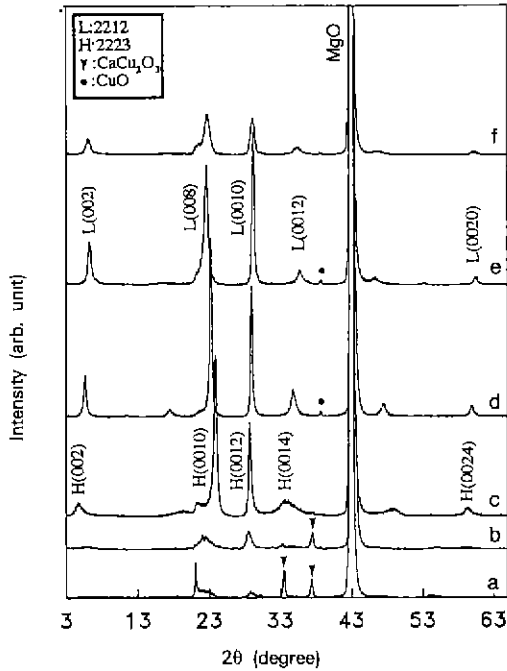


Fig. 8. XRD patterns of films deposited at various working pressures by off-axis sputtering with 3 cm sized shielder: (a) 8×10^{-3} torr, (b) 1×10^{-2} torr, (c) 2×10^{-2} torr, (d) 4×10^{-2} torr, (e) 6×10^{-2} torr, (f) 1.5×10^{-1} torr.

온도는 625°C로 고정하고, 증착압력을 8×10^{-3} torr에서 1.5×10^{-1} torr까지 변화시키면서 5시간 동안 증착한 박막들의 XRD pattern들이다. 증착압력이 8×10^{-3} torr일 때는 초전도상 이외의 Ca와 Cu의 산화물만 존재하였다. 1×10^{-2} torr일 때는 2212상이 생성되었으나 XRD peak의 강도가 미약하고, peak의 폭도 넓었다. 2×10^{-2} torr일 때는 2223상이 생성되었다. 증착압력이 4×10^{-2} torr 이상일 때는 2212상이 주로 생성되었고, CuO상도 생성되었다. 이런 결과, 즉 증착압력이 증가함에 따라 생성된 초전도상은 2212상에서 2223상으로 다시 2212상으로 변화하였다는 결과는 기존의 연구결과²⁰⁾에서도 보고된 바 있다.

3.3. 박막의 초전도 특성 및 미세구조

Fig. 9는 반지름이 3 cm인 가리개를 설치한 후, 기판 온도는 625°C로 고정하고, 2×10^{-2} torr, 4×10^{-2} torr의 증착압력에서 5시간 동안 증착한 박막의 온도에 따른 저항곡선이다. 2×10^{-2} torr에서 증착한 박막은 Fig. 8에서 보듯이 XRD pattern에서 2223상만이 관찰되었고, $4 \times$

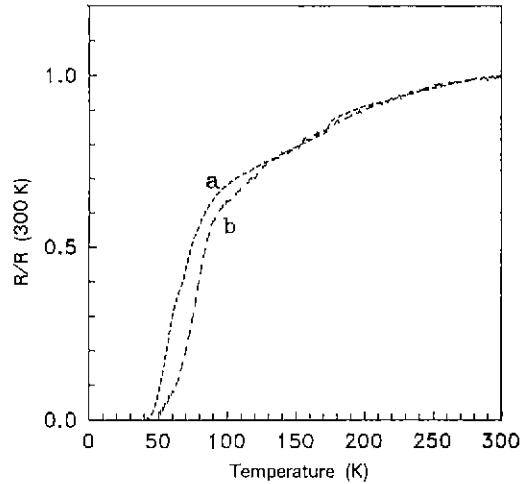


Fig. 9. Resistance ratio $[R/R(300 \text{ K})]$ versus temperature curves of films deposited at various working pressures by off-axis sputtering with 3 cm sized shielder: (a) 2×10^{-2} torr, (b) 4×10^{-2} torr.

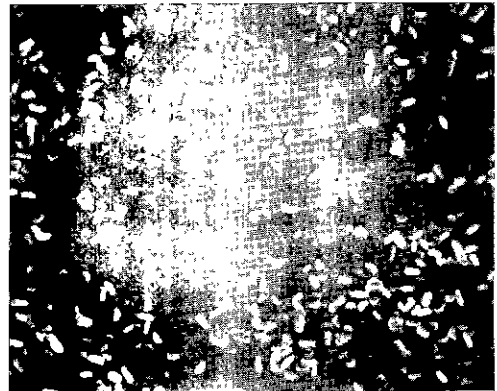


Fig. 10. SEM micrograph of typical deposited film.

10^{-2} torr에서 증착한 박막은 2212상만이 관찰되었으나, 두 박막의 온도에 따른 저항곡선은 비슷하였으며 약 45 K의 임계온도를 나타내어 각 상들의 최고 임계온도인 110 K와 80 K에는 미치지 못하였다. Bi-Sr-Ca-Cu-O 초전도체 박막의 in situ 증착에 관한 기존의 연구결과도 대체로 초전도상의 최고 임계온도보다 크게 낮은 임계온도를 보고하고 있는데, 이는 in-situ 증착에 기인한 초전도상의 결정성의 저하²⁰⁾, 산소공급의 부족에 기인한 원자의 위치 이동에 따른 구조적 disorder와 Ca과 Sr 원자들 사이의 화학적 고용현상²¹⁾으로 설명되고 있다.

증착된 박막의 일반적인 미세구조는 Fig. 10에서 보는 바와 같이 수천 Å 크기의 작은 입자들이 관찰되었는데,

이는 기존의 연구결과^{22,23)}에서도 많이 보고된 바 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 산소 음이온에 의한 박막의 resputtering을 방지하기 위해 기존의 off-axis sputtering 방법에서 기판 부근을 가리개를 설치하고, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 타겟을 사용하여 in situ로 증착한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 기존의 off-axis sputtering 방법에 가리개를 설치하여 산소 음이온에 의한 박막의 resputtering을 효과적으로 방지할 수 있었으며, 보다 낮은 기판온도에서, 또한 보다 넓은 기판온도 영역에서 2223 고온 초전도상을 생성시킬 수 있었다.

2. 기판온도가 증가함에 따라 2212상에서 2223상의 순서로 c축 격자상수가 큰 초전도상이 고온에서 생성되었다. 그러나, 더 고온에서는 다시 2212상이 생성되었는데, 이는 본 실험의 특성인 가리개의 설치로 인하여 증착속도가 낮아져 고온에서 sticking coefficient가 상대적으로 낮은 Cu의 결핍이 커진 것에 기인하는 것으로 생각되었다.

3. 2×10^{-2} torr 이상의 압력에서 2223상이 생성되었고, 4×10^{-2} torr 이상의 압력에서는 2212상이 생성되었다.

4. XRD pattern에서 2212상 또는 2223상만이 관찰되었음에도 불구하고 박막의 온도저항 곡선은 유사하였으며, 임계온도는 약 45 K였다.

5. 박막의 미세구조는 전체적으로 유사하였으며 수 천 Å 크기의 작은 입자들이 관찰되었다.

REFERENCES

1. H. Yang, M. Kim, and H. Horng, "In Situ Growth of Bi-Sr-Ca-Cu-O Films by AC Sputtering in Pure Oxygen," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 44 (1992).
2. Z. Ivanov and G. Brovsson, "Superconducting (Bi, Pb)-Sr-Ca-Cu-O Thin Films Prepared In Situ by Laser Ablation," *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 2123 (1989).
3. T. Sugimoto, M. Yoshida, K. Yamaguchi, K. Sugawara, Y. Shiohara, and S. Tanaka, "Epitaxial Growth of Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Thin Films by Metalorganic Chemical Vapor Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 928 (1990).
4. I. Tsukada and K. Uchinokura, "In Situ Preparation of Superconducting $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n=1\sim 5$) Thin Films by Molecular Beam Epitaxy Technique," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1114 (1991).

5. A.C. Westereheim, L.S. Yu-Jahnes, and A.C. Anderson, "Off-Axis Magnetron Sputtering of YBCO Films: The Influence of Atomic Oxygen," *IEEE Transaction on Magnetics*, **27**, 1001 (1991).
6. D.E. Morris, C.T. Hultgren, A.M. Makelz, J.Y.T. Wei, N.G. Asmar, and J.H. Nickle, "Oxygen concentration Effect on T_c of the Bi-Ca-Sr-Cu-O Superconductor," *Phys. Rev. B*, **39**, 6612 (1989).
7. S.K. Park, "Study on the Resputtering by Oxygen and on the Formation of the Superconducting Phases for the In Situ Deposition of Bi-Sr-Ca-Cu-O Thin Films," Master thesis in Postech, (1992).
8. E.E. Inameti, M.S. Raven, Y.M. Wan, and B.G. Murray, "The Effect of Resputtering on the In Situ Growth of Superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Thin Films," *Vacuum* **43**, 61 (1992).
9. J.M. Grace, D.B. McDonald, M.T. Reiten, J. Olson, R.T. Kampwirth, and K.E. Gray, "The Effect of Oxidant on Resputtering of Bi from Bi-Sr-Ca-Cu-O Films," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10**, 1600 (1992).
10. Y. Hakuraku, S. Higo, and T. Ogushi, "As-Grown Superconducting Thin Films of Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O by magnetron sputtering," *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 925 (1990).
11. P. Wangner, H. Adrian, and C. Tom-Rosa, "In Situ Preparation of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ -Thin Films by DC-Sputtering," *Physica C*, **195**, 258 (1992).
12. O.X. Jia and W.A. Anderson, "High Temperature Superconducting $\text{YBa}_2\text{Ca}_x\text{O}_{7-x}$ Films on Metallic Substrates Grown In Situ by Off-Axis Sputtering," *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2698 (1992).
13. G. Triscone, J. Genoud, T. Graf, A. Junod, and J. Muller, "Variation of the Superconduction Properties of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ with Oxygen Content," *Physica C*, **176**, 247 (1991).
14. W. Zhu and P.S. Nicholson, "The Influence of Oxygen Partial Pressure and Temperature on Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 110 K Superconductor Phase Formation and Its Stability," *J. Appl. Phys.*, **73**, 8423 (1993).
15. S.M. Rosnagel, "Rf Diode Plasmas" in Thin Film Processes II, Ed by J. L. Vossen and W. Kern, Academic Press, 1991.
16. T. Awaji, K. Sakuta, Y. Sakaguchi and T. Kobayshi, "Improved Surface Crystallinity of MgO Crystal Substrate Through Annealing in Oxygen Atmosphere", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L642 (1992).
17. B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction 2nd ed, pp 180, Addison-Wesley, 1978.
18. K. Kuroda, K. Kojima, K. Yokoyama, and K. Hamanaka, "Effect of Growth Temperature on Superconducting Phases of As-Grown BiSrCaCuO Thin Film Formed by RF Magnetron Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*,

- 29, L2033 (1990).
19. Y. Hakuraku, S. Higo, D. Miyagi, and T. Ogushi, "As-Grown Crystallized Thin Films on Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O by Single-Target Magnetron Sputtering," *Jpn. J Appl. Phys.*, **29**, L600 (1990).
 20. J. Fujita, T. Tatsumi, T. Yoshitake, and H. Igarashi, "Epitaxial Film Growths of Artificial (Bi-O)/(Sr-Ca-Cu-O) Layered Structures," *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 2364 (1989).
 21. Y. Hakuraku, K. Nagayama, and T. Ogushi, "Effect of Pure Oxygen Sputtering Gas Pressure on the In Situ Growth of BiSrCaCuO Superconducting Thin Films," *Supercon. Sci. Technol.*, **4**, 717 (1991).
 22. H. Yamasaki, K. Endo, Y. Nakagawa, M. Umeda, S. Kosaka, S. Misawa, S. Yoshida, and K. Kajimura, "Critical Current Density of High-quality Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x Thin Film Prepared by Metalorganic Chemical Vapor Deposition," *J Appl. Phys.*, **72**, 2951 (1992).
 23. J.S. Moodera, A.M. Rao, A. Kussmaul, and P.M. Tedrow, "In Situ Deposition of Superconducting Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Thin Films on MgO(100) Substrates by RF Magnetron Sputtering and Laser Ablation," *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2498 (1990).