

액상성장법으로 작성한 $\text{Bi}_{2-x_1}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1+x_1}\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ 막에서 각 원소들의 상호치환상태에 관한 연구

신재수 · Hajime Ozaki*

대전대학교 전자물리학과
*일본 와세다대학 이공학부

A Study of the Mutual Substitution State in $\text{Bi}_{2-x_1}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1+x_1}\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ Films Prepared by Liquid Phase Epitaxial Method

Jae-Soo Shin and Hajime Ozaki*

Department of Electronic Physics, Taejon University, Taejon 300-716

*Department of Electrical Engineering, Waseda University, Tokyo 169, Japan

(1999년 5월 21일 받음, 1999년 7월 9일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구에서는 액상성장법(LPE법)으로 $\text{Bi}_{2-x_1}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1+x_1}\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ ($x_1=0, 0.05, 0.1, 0.2$) 막(film)을 작성하여 초전도특성을 알아보고, XPS 측정으로 얻은 Sr3d와 Ca2p의 피크분해 결과와 EPMA 측정 결과를 통하여 각 layer에 있어서 원자들의 분포상태에 관하여 조사하였다. 작성한 막(film)의 c-축의 길이는 x_1 (용액조성비)의 증가에 따라 단조로이 증가하였고, 임계온도 T_c 는 $x_1=0.1$ 부근에서 최고치를 나타내고 있었다. x_1 의 변화에 따른 임계온도 T_c 와 c-축의 길이의 변화는 BiO-layer에 있는 과잉산소의 변화에 의한 것이며, SrO-layer에서 원소들의 분포상태와 결손이 초전도특성 및 결정구조에 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

Abstract In the study, superconducting properties of $\text{Bi}_{2-x_1}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1+x_1}\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ ($x_1=0, 0.05, 0.1, 0.2$) films prepared by the LPE method was investigated. The peak decompositions of Sr3d and Ca2p XPS spectra, together with the EPMA results, elucidated the occupancies of Bi, Sr and Ca atoms on the SrO- and Ca-layers. The lattice parameter c monotonically increased with increasing x_1 for $0 \leq x_1 \leq 0.2$. The superconducting critical temperature T_c showed a maximum value around $x_1=0.1$. The x_1 dependence of the superconducting critical temperature T_c and the lattice parameter c are explained by the changes of the excess oxygens in the BiO-layer. Since distribution and deficiency of the atoms in SrO-layer have influenced on superconducting properties and crystal structure.

1. 서 론

Bi-Sr-Ca-Cu-O계 산화물 초전도체는 1988년 1월에 Maeda 등에 의해 발견된 후 결정구조에 관한 많은 연구가 수행된 결과 (1) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+d}$ (10 K 상 또는 2201 상), (2) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ (80 K 상 또는 2212 상), (3) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+d}$ (110 K 상 또는 2223 상) 등 3가지의 초전도 상(phase)을 갖고 있으며, 기본 결정구조는 $(\text{BiO})_2$ 층을 갖는 층상 동산화물 고온초전도체 구조로 밝혀졌다.^{1~3)} 이들 3가지 Bi계 초전도 상중에서 단일상 작성이 용이한 2212상이 가장 많이 연구되고 있다. 이 Bi계 2212상은 용해 flux법으로 작성한 단결정시료나 LPE법으로 작성한 막의 조성비를 알아본 결과 $\text{Bi}_{2-2x_1}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.75}\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ 가 되어 Bi가 이상적인 조성비인 2보다 많이 시료 속에 존재하며 Ca의 경우도 이상적인 조성비인 1보다 적게 존재함이 알려져있다.^{4~7)} 결정 구조적인 면에서 볼 때, Bi계 2212상에는 CuO_2 면을 중심으로 위 아래에 SrO-layer와 Ca-layer이 존재하고 있다. 이들 두 layer에 있어서 상호치환

결손이 많이 있어, 이로 인하여 초전도특성에 커다란 영향을 주고 있다고 알려져 있다.^{8~10)} 따라서, Sr과 Ca의 상호치환효과를 연구하기 위하여 LPE법으로 작성한 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x_1}\text{Ca}_{1+x_1}\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ 막에 있어서 x_1 의 변화에 따라 일정해야 할 Bi의 조성비가 변화함을 알 수 있었다.¹¹⁾ 또한, Bi계 2212상에 있어서 +2가인 Ca 원소를 +3가인 희토류원소(RE=Y, Nd, Gd 등)로 치환시킨 LPE법으로 작성한 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x_1}\text{RE}_{x_1}\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ 막에 있어서 희토류원소의 증가에 따라 일정해야 할 Bi의 조성비가 변화함을 알 수 있었다.^{7,12,13)} 이러한 두 가지 현상으로 볼 때 치환이나 상호치환에 따른 영향을 받지 않고 일정해야 할 Bi의 조성비가 치환이나 상호치환에 따라 변화를 한다는 것은 Bi의 조성비 변화가 초전도특성에 영향을 줄 수 있다는 것을 시사하는 것이다. 따라서 Bi의 조성비 변화(여분의 Bi 포함)가 초전도특성에 어떤 영향을 주며, 어느 layer에 영향을 미치는지 알아보는 것은 상당히 중요한 일이다. LPE(Liquid Phase Epitaxy)법은 비교적 간단한 장치로 복잡한 조성의 막을 작성하는데 용이하며, 열평형에 가까운 상태에서의 결정 성장법

으로 불순물농도가 낮은 양질의 결정을 얻을 수 있는 방법으로 알려져 있다. 이 LPE법으로 얻은 막은 고상반응법으로 만든 시료(bulk)보다 원자들이 좀 더 자유로이 site에 들어가 양질의 결정성을 갖는 시료가 되리라 기대된다.

본 연구에서는 액상성장법(LPE법)을 이용하여 $\text{Bi}_{2-x_L}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1+x_L}\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ ($x_L=0, 0.05, 0.1, 0.2$) 막을 작성하여 Bi의 조성비 변화(여분의 Bi 포함)가 초전도특성에 미치는 영향과 BiO-layer 이외 어느 layer에 들어가는가를 알아보고, EPMA 와 XPS 측정을 통하여 SrO-layer와 Ca-layer에 있어서 Bi, Sr, Ca 등의 분포상태를 조사하는데 연구의 목적이 있다.

2. 실험 방법

막의 작성은 액상성장법을 이용하였으나 기본재료작성은 고상반응법(solid-state reaction)으로 이루어진다. 출발 시료는 고순도(Soekawa Chemicals, Japan)인 Bi_2O_3 (99.99%), SrCO_3 (99.99%), CaCO_3 (99.99%), CuO (99.99%) 등의 분말을 기본구조식 $\text{Bi}_{2-x_L}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1+x_L}\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ ($x_L=0, 0.05, 0.1, 0.2$)이 되도록 칭량한 후 잘 혼합하였다. 잘 혼합된 시료를 전기로에 넣어 공기 중에서 825°C , 12시간 동안 1차 소결하였다. 1차 소결된 시료를 용제로서 KCl(99%)을 $\text{Bi}_{2-x_L}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1+x_L}\text{Cu}_2\text{O}_{8+d} : \text{KCl} = 1 : 7$ 이 되도록 칭량한 후 다시 잘 혼합하였다. 이렇게 작성된 시료를 알루미나 도가니에 넣고 LPE용 전기로에 넣어 공기 중에서 온도를 $1080\sim 1100^\circ\text{C}$ 까지 올려 4~6시간 유지시켜 충분히 혼합 용해시킨다. 그후, 시료용액(melt)의 온도를 $980\sim 1000^\circ\text{C}$ 가 될 때까지 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 비율로 천천히 내린다. 이 온도에서 2시간 정도 유지시켜 안정시킨 후, MgO(100) 기판을 회전시키면서 천천히 시료용액(melt)속으로 넣어 기판위에 막을 성장시킨다. 성장시킨 막을 최종적으로 공기 중에서 $850\sim 860^\circ\text{C}$, 5시간 열처리(annealing)하였다.

작성된 막의 조성비를 알아보기 위해 EPMA(Electron Probe Micro Analysis) 측정을 하였다. 이때 사용한 장치는 energy분사형인 JEOL JSM-5400(Japan)을 사용하였다. 측정은 점분석방법으로 5차례이상 측정된 결과를 평균하여 사용하였다. 작성한 막의 결정구조 동정은 X-선 회절장치(Rigaku, RINT-1100)를 이용하여 조사하였다. 이때 측정조건은 tube voltage 30 kV, current 14 mA 이었으며, 사용한 target은 Fe이었고, 산란각(2θ)은 3° 에서 80° 까지 측정하였다. X-선 회절상의 밀러지수를 토대로 Cohen의 방법을 이용하여 c -축의 격자상수를 계산하였다. 초전도특성은 전기저항의 온도의존성을 측정하여 알아 보았다. 이때, 전극은 In을 이용하여 Au wire를 접촉시켜 사용하였으며, 통상의 직류 4단자법으로 측정하였다. 또한, 작성한 막의 구성원소들의 결합에너지 측정은 X-선 광전자 분광(XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy, JEOL JPS-90MX)을 이용하였다. 측정조건은 진공도가 3×10^{-7} Pa 이하인 실온에서 측정하였고, 사용한 여기 X-선은 $\text{AlK}\alpha$ 이고, tube voltage 10 kV, current 10 mA

이었다. 측정 parameter는 ES(Electron Spectroscopy or pass energy) = 20 eV, AC(Accumulation) = 20, SW(Step Width) = 0.05~0.1 eV, SI(Step Interval) = 100 ms 이었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 용액 $\text{Bi}_{2-x_L}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1+x_L}\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ ($x_L=0, 0.05, 0.1, 0.2$)로 작성된 막중의 각 원소들의 조성비를 EPMA로 측정된 결과를 나타내고 있다. 여기서, Cu원자의 조성비를 2.0으로 규격화하였다. 이런 이유는 Cu가 각 원소들의 치환에 의한 영향을 가장 적게 받으며, Bi과 Ca의 상호 치환에 별다른 영향을 미치지 않기 때문이다. 그림에서 보듯이, Bi는 $x_L=0$ 에서 약 2.25정도를 나타내고 있으며, $0\leq x_L\leq 0.05$ 영역에서 약간 감소한 후 거의 일정한 경향을 보이고 있다. 또한, Sr은 단순히 감소하고 있으며, Ca는 이와 반대로 약간 증가를 보이나 그 변화량은 Sr의 변화량보다 작음을 알 수 있다.

그림 2에는 작성한 $\text{Bi}_{2-x_L}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1+x_L}\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ ($x_L=0, 0.05, 0.1, 0.2$) 막들의 X-선 회절 상을 나타내고 있다. 그림에서 보듯이, 모든 peak들은 c -축으로 강하게 배향되었음을 알 수 있으며, 불순물 peak가 거의 없는 전형적인 Bi계 2212상의 단일상을 보여주고 있다.

X-선 회절상의 peak 위치를 기초로 계산한 c -축의 격자상수를 그림 3에 나타내고 있다. x_L (용액조성비)의 증가에 따라, 천체적으로 c -축의 길이는 증가함을 보여주고 있다. 특히, $0\leq x_L\leq 0.1$ 영역에서의 c -축의 길이는 거의 직선적으로 증가를 보이며, 그 이후에는 증가율이 작아짐을 알 수 있었다. 이런 현상은 이온반경에 의한 영향보다는 Bi에 있는 과잉의 산소가 감소에 따른 영향이라는 점에 더 중점을 두어야 한다고 생각된다. 일반적으로 Bi계 산화물 초전도

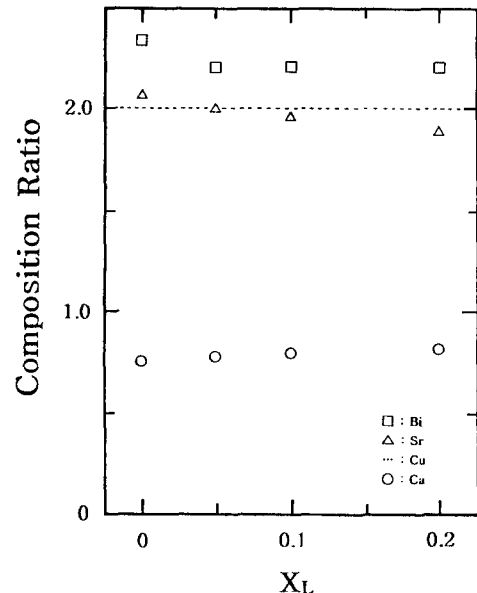


Fig. 1. Composition ratios of the $\text{Bi}_{2-x_L}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1+x_L}\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$.

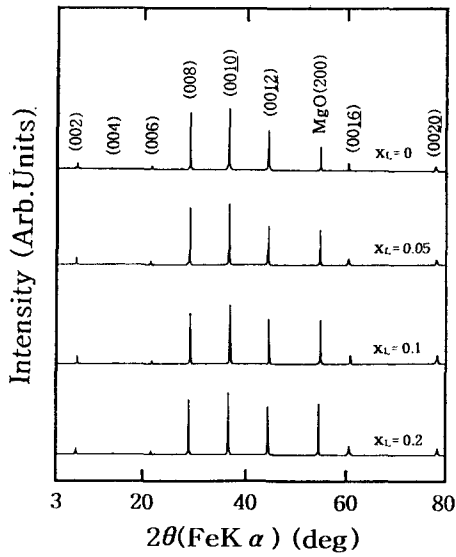


Fig. 2. X-ray diffraction patterns in $\text{Bi}_{2-x_L}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x_L}\text{Cu}_2\text{O}_{8-d}$.

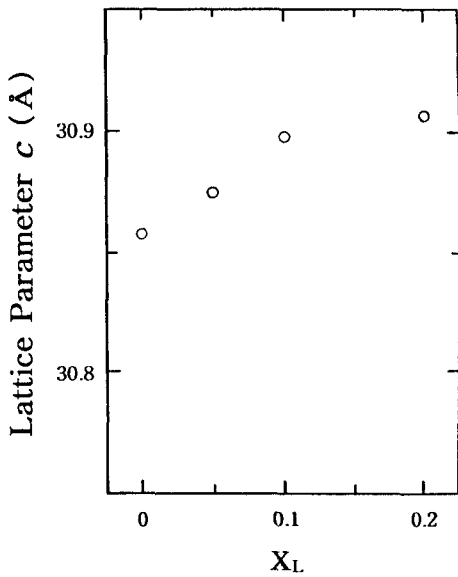


Fig. 3. x_L dependence of the lattice parameter c in $\text{Bi}_{2-x_L}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x_L}\text{Cu}_2\text{O}_{8-d}$.

체는 Bi에 과잉의 산소가 들어 있다고 알려져있다. 따라서, Bi를 감소시키면 산소농도가 감소하게 되며, 이러한 영향으로 BiO-BiO 사이가 늘어남에 따라 c -축의 길이가 증가한다고 알려져 있다.¹⁴⁾

그림 4에는 x_L 의 변화에 따른 임계온도 T_c 의 변화를 나타내고 있다. 그림에서 보듯이, 커다란 변화는 보이지 않으나 $0 \leq x_L \leq 0.1$ 영역에서는 약간 증가를 보이며, $x_L = 0.1$ 에서 최고의 임계온도 T_c 를 나타낸 후 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 현상은 +3가인 Bi를 +2가인 Ca로 치환함(x_L 의 증가)에 따라서 carrier인 hole이 증가한다고 볼 수 있다. $x_L = 0.1$ 에서 최적조건의 hole의 수를 가지므로 가장 높은 임계온도 T_c 를 나타내며, 그 후로는 최적의 조

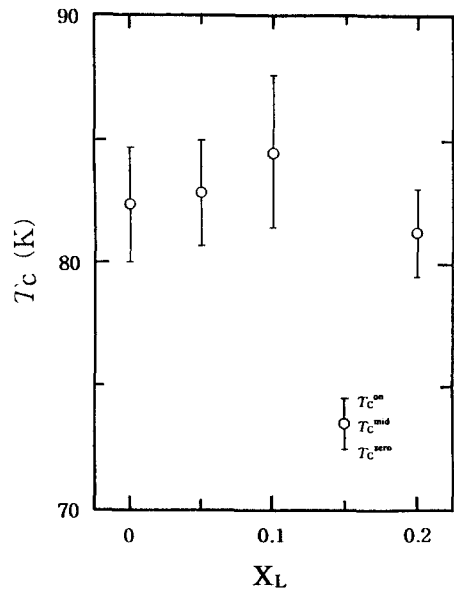


Fig. 4. x_L dependence of the T_c in $\text{Bi}_{2-x_L}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x_L}\text{Cu}_2\text{O}_{8-d}$.

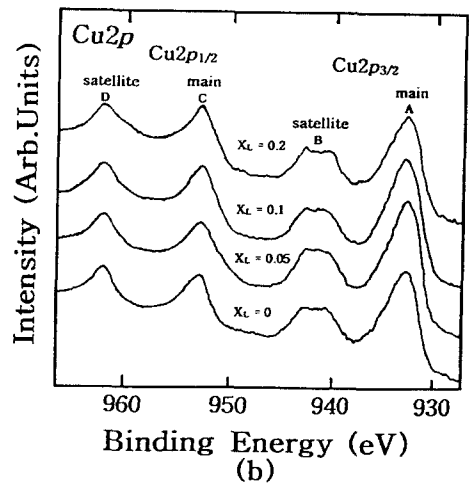
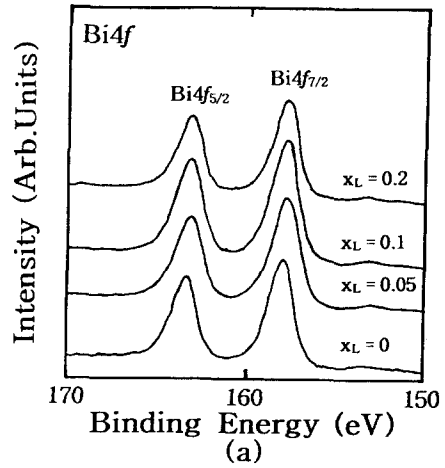


Fig. 5. (a) $\text{Bi}4f$ spectra of $\text{Bi}_{2-x_L}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x_L}\text{Cu}_2\text{O}_{8-d}$. (b) $\text{Cu}2p$ spectra of $\text{Bi}_{2-x_L}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x_L}\text{Cu}_2\text{O}_{8-d}$.

건보다 값이 커지므로 감소하게 된다고 생각할 수 있다.

그림 5(a)와 (b)는 Bi 4*f*와 Cu 2*p*의 XPS spectra를 분해한 결과를 각각 나타내고 있다. $0 \leq x_L \leq 0.2$ 영역에서 Bi 4*f*와 Cu 2*p*의 core level spectra에는 커다란 변화를 보이지 않았다. 이는 Bi와 Ca의 조성비 변화에 따른 Bi와 Cu원자의 화학결합에는 커다란 영향을 주지 않았음을 나타내는 것이라 생각되어진다. 특히, Cu 2*p* spectra는 spin-케도 상호작용에 의해 2개의 피크(Cu 2*p*_{3/2}, Cu 2*p*_{1/2})로 분열되어 있다. 또한, 이 main peak(Cu 2*p*_{3/2}, Cu 2*p*_{1/2})는 둘다 모두 높은 결합에너지쪽에 각각 satellite를 동반하고 있음을 알 수 있다. 이 satellite는 La계, Y계, Bi계, CuO 등에도 공통적으로 존재하고 있으며, Cu 3*d*의 전자 배열을 반영하고 있다. 이들의 분자궤도는 각각 Cu 3*d*와 O 2*p*의 준위에 가깝기 때문에 A, C는 $2p3d^0L$ 이고, B, D는 $2p3d^1(2p$ 는 Cu 2*p* 내각 hole, L 은 배위자 O의 2*p* hole)라 기술되어 지고있다. 여기서, 모든 원소의 spectra는 Ag 3*d*_{3/2}의 peak(368 eV)를 기준으로 보정하여 사용하였다.

그림 6(a)과 (b)는 Sr 3*d*와 Ca 2*p*의 XPS spectra를 분해한 결과를 각각 나타내고 있다. 그림 속의 커다란 검은 점으로 구성된 그래프가 실험치를 나타낸 것이고 작은 검은 점으로 구성된 그래프는 실험치를 분리한 peak를 나타내고 있다. Ca 2*p*와 Sr 3*d* 준위의 XPS spectra는 스핀-케도 상호작용에 의해 2개로 분리된 peak(e.g. a, a' and b, b')를 1개조로, 2개의 peak(e.g. pairs a and b)로 분해할 수 있다. 이들 spectra의 peak 분해는 XPS용 peak 분해 프

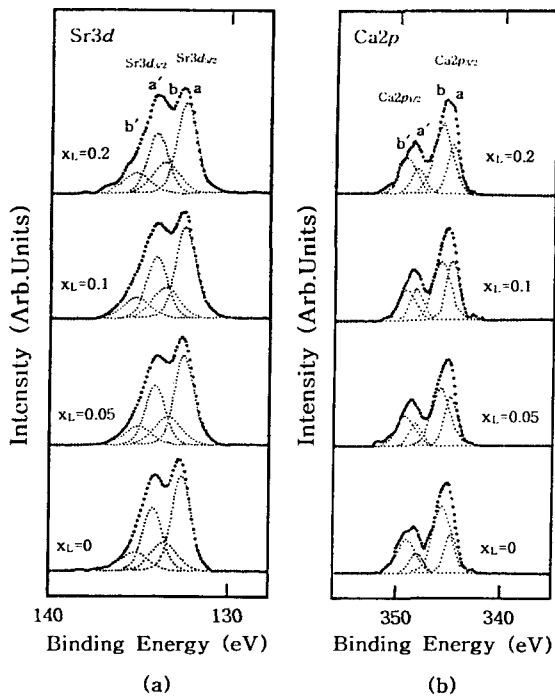


Fig. 6. (a) Sr3*d* spectra of Bi_{2-x_L}Sr₂Ca_{1+x_L}Cu₂O_{8-x_L}. Each spectrum is decomposed into two pair of peaks. (b) Ca2*p* spectra of Bi_{2-x_L}Sr₂Ca_{1+x_L}Cu₂O_{8-x_L}. Each spectrum is decomposed into two pair of peaks.

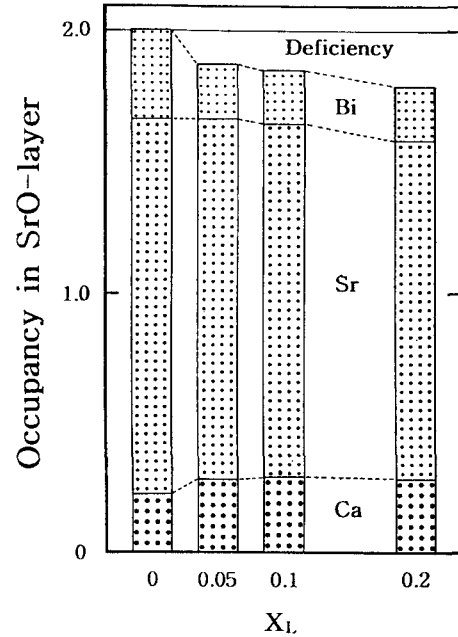


Fig. 7. x_L dependence of the occupancies of atoms in SrO-layer.

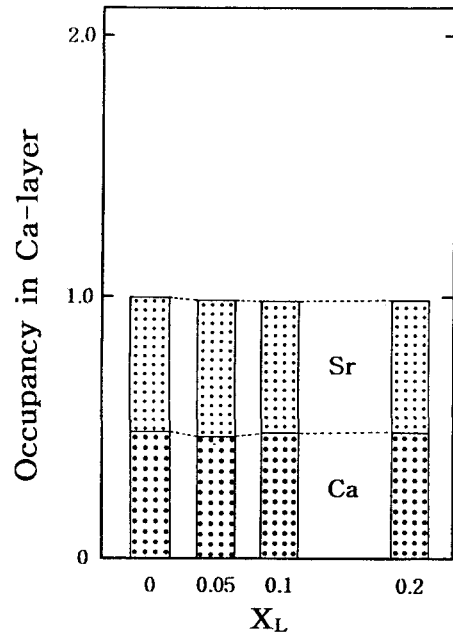


Fig. 8. x_L dependence of the occupancies of atoms in Ca-layer.

로그램인 Solar을 이용하여 peak를 분해하였다. 이와 같이, peak가 분해가 된다는 것은 x_L 에 대하여 Sr과 Ca 어느 쪽이든 2개의 서로 다른 화학 결합 상태가 존재하는 것을 나타내는 것이며, 이는 Sr과 Ca가 SrO-layer와 Ca-layer에서 서로 상호치환이 일어나고 있음을 나타내는 것이다. XPS spectra를 분해시킨 peak가 어떤 layer의 원소에 의한 것인가를 결정하기 위하여 Band Valence Sum (BVS) 법을 이용하였다.¹⁵⁾ 이 BVS 법은 원자간의 거리를

고려한 것으로 결정구조를 반영한 계산 방법이다. S. Kohik 등^{16,17)}이 BVS법을 이용하여 Bi-2212상 (phase)에 대하여 분석한 실험결과를 보고한 적이 있어, 본 논문에서는 이 계산 결과를 이용하였다. 이 계산결과를 보면 Sr 3d 준위의 spectra에 있어서는 낮은 결합에너지쪽 peak (a, a')가 SrO-layer의 Sr이라 하였고, 높은 결합에너지쪽 peak (b, b')가 Ca-layer의 Sr이라 하였다. 또한, Ca 2p 준위의 spectra에 관해서는 낮은 결합에너지쪽 peak (a, a')가 SrO-layer의 Ca이라 하였고, 높은 결합에너지쪽 peak (b, b')가 Ca-layer의 Ca이라 하였다.^{18~20)}

상호치환에 따른 SrO-layer와 Ca-layer에 있어서 Bi, Sr, Ca의 점유율과 초전도특성과의 관계를 알아보기 위하여 EPMA 측정에서 의하여 얻은 조성비와 XPS spectra를 분해한 peak의 면적 비를 이용하여 조사하였다. 결정 구조적인 면에서 볼 때 SrO-layer의 이상적인 조성비를 2라고 하였고 Ca-layer의 이상적인 조성비를 1이라 하여 계산하였다. 그 계산결과를 그림 7과 8에 나타내었다. 그림 7은 SrO-layer에서 Bi, Sr, Ca의 점유율을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이, x_1 의 증가에 따라 $0.05 \leq x_1 \leq 0.2$ 영역에서 Ca는 약 0.3으로 포화를 보이고, Sr은 1.5 ($x_1=0$)에서 1.3 ($x_1=0.2$)으로 단순히 감소함을 알 수 있다. $x_1=0$ 에서 Sr과 Ca의 조성비 합이 SrO-layer에서의 이상적인 조성비인 2보다 작음을 알 수 있다. 이 결손량은 그림 1에서 보듯이 Bi의 이상적인 조성비인 2보다 많이 들어있는 양에 대응된다고 할 수 있다. 즉, SrO-layer에 Bi의 과잉분이 점유하고 있음을 나타내는 것이다. SrO-layer에는 Bi가 약 0.2정도가 들어간다고 생각할 수 있으며, Ca는 약 0.3 정도 들어갈 수 있다고 볼 때 Bi와 Ca는 site 선택성이 강하다고 할 수 있다. 또한, x_1 의 증가에 따라 SrO-layer에서의 결손은 증가함을 알 수 있다. 그림 8은 Ca-layer에서 Sr과 Ca의 점유율을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이, $0 \leq x_1 \leq 0.2$ 영역에서 Sr과 Ca의 점유율이 거의 같은 양 (~50%)으로 나타내고 있다. 두 layer에서의 점유율을 볼 때 Bi와 Ca의 상호치환에 따른 구조적 변화는 SrO-layer에서 크며 Ca-layer에서는 거의 변화가 없이 일정함을 알 수 있다. 결국, SrO-layer에서의 구조적 변화가 초전도특성에 영향을 미치고 있다고 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 액상성장법(LPE법)을 이용하여 $\text{Bi}_{2-x_1}\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x_1}\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ ($x_1=0, 0.05, 0.1, 0.2$) 막을 작성하여 Bi의 조성비 변화(여분의 Bi 포함)에 따른 초전도특성의 변화와 BiO-layer 이외에 어떤 layer에 영향을 미치는가를 알아보았고, EPMA 측정과 XPS 측정을 통하여 SrO-layer와 Ca-layer에 있어서 Bi, Sr, Ca 등의 분포상태를 조사하였다. 작성한 막은 $0 \leq x_1 \leq 0.2$ 영역에서 c-축으로 강하게 배향된 전형적인 Bi계 2212상을 나타내고 있다. c-축의 길이는 x_1 가 증가함에 따라 길어지는 경향을 보였고, 임계온도 T_c 는 커다란 변화는 없으나 $x_1=0.1$ 부근에서 최고치를 나타내고 있다. SrO-layer에는 Bi가 약 0.2 정도로 Ca는 약 0.3 정도로 거의 일정하게 들어가 있으며

Sr은 x_1 의 증가에 따라 감소함을 보였고, 결손량은 x_1 의 증가에 따라 증가를 보였다. Ca-layer에서는 Sr과 Ca가 약 50%씩 들어있음을 알 수 있다. 또한, SrO-layer에서 원소들의 분포상태와 결손이 결정구조 및 초전도특성에 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L209 (1988).
2. K. Hiraga, M. Hirabayoshi, M. Kikuchi and Y. Syono, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L593 (1988).
3. T. Kajitani, K. Kusaba, M. Kikuchi, N. Kobayashi, Y. Syono, T. B. Williams and M. Hirabayashi, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L587 (1988).
4. L. F. Schneemeyer, R. B. van Dover, S. H. Glarum, S. A. Sunshine, R. M. Fleming, B. Batlogg, T. Siegrist, J. H. Marshall, J. V. Waszczak and L. W. Rupp, Nature **332**, 422 (1998).
5. T. G. Holesinger, D. J. Miller and L. S. Chumbley, Physica C **217**, 85 (1993).
6. J. S. Shin and H. Ozaki, Physica C **173**, 93 (1991).
7. J. S. Shin, H. Enomoto, T. Kishimoto and H. Ozaki, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L320 (1992).
8. G. S. Grader, E. M. Gyorgy, P. K. Gallagher, H. M. O'Bryan, D. W. Johnson, Jr. S. Sunshine, S. M. Zahurak, S. Jin and R. C. Sherwood, Phys. Rev. B **38**, 757 (1988).
9. K. Imai, I. Nakai, T. Kawashima, S. Sueno and A. Ono, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1661 (1988).
10. A. I. Beskrovnyi, M. Dlouha, Z. Jirak and S. Vatslav, Physica C **166**, 78 (1990).
11. 신재수, H. Ozaki, 한국재료학회지 **8**, 925 (1998).
12. J. S. Shin and H. Ozaki, J. Korean Phys. Soc. **27**, 637 (1994).
13. 이창희, 신재수, H. Ozaki, 응용물리 **11**, 71 (1998).
14. S. Nomura, H. Yoshino and K. Ando, Physica C **196**, 323 (1992).
15. I. D. Brown and D. Altermatt, Acta. Cryst. **B41**, 224 (1985).
16. S. Kohiki, T. Wada, S. Kawashima, H. Takagi, S. Uchida and S. Tanaka, Phys. Rev. B **38**, 7051 (1988).
17. S. Kohiki, T. Wada, S. Kawashima, H. Takagi, S. Uchida and S. Tanaka, Phys. Rev. B **38**, 8868 (1988).
18. K. Tanaka, H. Takaki, K. Koyama and S. Noguchi, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 1658 (1990).
19. K. Tanaka, H. Takaki, K. Koyama and S. Goto, Physica C **185-189**, 831 (1991).
20. K. Tanaka, H. Takaki and S. Mizuno, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 2692 (1992).