

제 1차년도  
최종보고서

# 고온 초전도체 기술 개발

Development of High Tc Superconductivity Technology

## 표면확산에 의한 고온초전도 박막 및 후막의 개발과 응용

Preparation and Application of the High Tc Superconducting Films by  
Surface Diffusion Process

연 구 기 관  
서 강 대 학 교

서  
과  
학  
기  
술  
처  
1991  
10  
24

과 학 기 술 처

# 제 출 문

## 과 학 기 술 처 장 관 귀 하

본 보고서를 “표면 확산에 의한 고온초전도 박막 및 후막의 개발과 응용”에 관한 연구과제의 제 1 차년도 최종보고서로 제출합니다.

1991년 10월 14일

주관연구기관명 : 한국 표준 연구소

총괄연구책임자 : 박 종 철

협동연구기관명 : 서 강 대 학 교

협동연구책임자 : 박 광 서

연 구 조 원 : 이 기 진

송 인 상

안 희 균

전 배 근

이 상 민

정 혜 영

# 요 약 문

## I. 제 목

표면 확산에 의한 고온초전도 박막 및 후막의 개발과 응용

## II. 연구개발의 목적 및 중요성

고온 초전도체의 후·박막화는 초전도 분야에서 가장 첨단적인 과제로서 국내외에서 활발히 연구중에 있으며, 최근 일부가 응용 및 활용이 시도되고 있는 단계이다. 현재 국내외에서 주로 CVD ( Chemical Vapor Deposition ) 와 PVD(Physical Vapor Depositon) 방법에 의해 초전도 후·박막이 제작되고 있으며 기판으로는 MgO(100), SrTiO<sub>3</sub>(100), 사파이어, Si, GaAs 등의 단결정 기판에 대해서 많은 연구가 시도되고 있다. 제작시 고려해야 할 사항으로는 inter-diffusion에 의한 불순물 침투 효과와 열팽창 계수의 차로 인한 micro-crack, 박막과 기판 사이의 접착력등의 문제점들이 있다. 이와같은 문제점들을 부분적으로 극복하기 위해서는 표면확산 방법에 의해 완충층을 형성하거나 Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>y</sub>, Sr-Ca-Cu-O 물질과 같은 고온초전도체 성분의 일부를 기판 자체로 이용하는 방법은 중요한 가치가 있다. 본 연구는 독자적인 후·박막 제작방법의 개발과 확산 또는 형성 기구 등의 기초지식과 제작 및 기술분석 등을 축적함과 동시에 이를 Josephson 또는 마이크로파 소자에 대한 응용에 직접 활용한 다. 동시에 고온초전도 특성연구를 위하여 low T<sub>c</sub>인 Nb-Si-Nb edge-junction에서의 마이크로파 특성 비교연구도 병행한다.

## III. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구과제에서 수행한 연구 개발의 내용 및 범위는 다음과 같다.

i) Bi-Sr-Ca-O/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 경계면에서 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> 초전도막 형성

- ii) Bi/Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>y</sub> 경계면에서 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> 초전도막 형성 및 pattern 특성
- iii) Ba<sub>3</sub>Cu<sub>5</sub>O<sub>y</sub>/Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> 경계면에서의 Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 초전도막 형성에 대한 고찰 및 pattern 특성
- iv) Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> 와 Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>y</sub> 세라믹 기판의 구조특성 및 마이크로 손실 연구
- v) Low T<sub>c</sub> Nb-Si-Nb edge-junction의 Josephson 효과 및 마이크로파 특성 연구
- vi) Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> 기판위에 pattern한 Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 고온초전도 bridge에서의 Josephson 효과 및 마이크로파 특성 연구

표면확산 방법을 이용하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>, Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>y</sub> 기판 위에 Y계 및 Bi계 후·박막을 제작하여 이들의 Josephson 소자와 마이크로파 장비에 대한 응용에 대한 특성 연구를 수행한다. 특히 Y계 및 Bi계 초전도체의 성분중 일부를 기판으로 사용하므로써 기존의 비싼 기판에 비해 싸고 가공이 쉬운 장점을 살리는 한편, 전기적 특성 및 구조 분석을 통하여 경계면에서의 확산 및 고온초전도체의 생성기구를 규명하며 나아가서는 여러가지 형태의 기판위에 제작된 후 박막을 pattern화 한다. 또한 실제적 응용으로서 pattern화된 film을 이용하여 Josephson 효과와 마이크로파 특성 연구를 수행한다. 동시에 high T<sub>c</sub>의 고유특성을 밝히기 위하여 Nb-Si-Nb edge junction에 대하여 Josephson 효과 및 마이크로파 특성연구도 수행한다.

#### IV. 연구개발결과 및 활용에 대한 건의

수행한 연구 결과 및 활용방안을 요약하면 다음과 같다.

- i) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub> 와 CaCO<sub>3</sub> (Bi: Sr: Ca = 2: 2: 2)의 혼합분말을 820°C에서 48시간 하소한 후, 유기 혼합매와 혼합하여 구리가 1μm이하의 두께로 증착된 알루미나 기판 위에 screen printing하고, 850~910° C 사이에서 30~90분 동안 액상소결하

여 zero저항( $T_{cz}$ )이 70K 인  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}$  초전도 후막을 얻었다. 생성된 고온 초전도 후막은 두께가  $20\mu\text{m}$ 이고 c축이 기판면에 평행하게 정렬되어 생성되었음을 SEM으로 관찰하였다. X-선 회절, SEM, EDX분석을 통해 액상소결 전에 구리와 알루미나 사이의 반응에서  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  완충층이  $400^\circ\text{C}$  근방에서 형성되고, 이 완충층이 초전도막 내부로 Al 이온이 확산하는 것을 억제시켜 준다는 사실을 확인 하였다. 알루미나 기판은 응용성이 크므로 위의 결과들을 이용한다면 알루미나 기판에 성공적인 박막을 얻을 수 있을 것이다. 특히 새로운 완충층인  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ 의 연구결과와 e-beam장치등을 통한 실험이 가능하다면 양질의 Bi계 박막을 응용한 Josephson 소자에 대한 응용이 기대된다.

ii)  $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  기판위에 금속 Bi층을 진공증착한 후 공기중  $830^\circ\text{C}$ 에서 약 1 분 동안 열처리하여 두께 약  $1\mu\text{m}$ 의  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  초전도막을 제작하였다. 이 때 film이 형성되는 과정을 SEM과 비저항 특징을 이용하여 표면의 화학적 반응을 관찰하였다. 제작된 막의 저항특성은  $T_{cz} = 78\text{K}$  였으며, 70K에서 임계전류 밀도본  $10^3\text{A}/\text{cm}^2$ 을 나타내었다. 또한  $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  기판과 증착된 금속 Bi층이 산화되어 형성된  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 층과의 화학반응 과정에서 액상소결에서 일어나는 dendrite 구조를 확인하였다. 위의 초전도막을 Josephson device에 응용하기 위하여 금속 mask를 pattern한 후 증착하는 방법을 이용하여  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$  초전도막을 pattern화하였다. Pattern된 junction은 마이크로파 장기에 대한 응용과 Bi계 초전도체의 junction특성 연구등의 기초연구에 활용될 것이 기대된다.

iii)  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  세라믹 기판 위에  $\text{BaCO}_3$ 와  $\text{CuO}$ 를 3:5의 비율로 섞은 혼합물을 silk screening방법으로 입힌 후 액상영역에서 소결하여  $10\mu\text{m}$  두께의 고온초전도체  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  후막을 얻었다. 임계전류를 높이기 위하여 기판의 밀도를 이

론밀도의 85%까지 올렸다. 산소 분위기에서 930°C 3시간 소결한 시편의 경우, 임계온도는  $T_{cz} = 88\text{K}$  였고 77K에서의 임계전류밀도는  $J_c = 800\text{A}/\text{cm}^2$  였다. 후막 형성과정을 시간에 따른 XRD와 SEM으로 조사하였고, 또한 XPS실험으로 각 시편의 Y 3d, Ba 3d, Cu 2p, O 1s에 대한 화학적 결합에너지를 측정하였으며 Cu 2p의 satellite구조에 관하여 연구하였다. 이는 마이크로파 등에 응용가치가 큰  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  초전도막의 제작특성을 미시적으로 이해했다는데 큰 의미가 있다. 또한 silk screen방법을 통하여  $250\mu\text{m}$  폭과  $10\mu\text{m}$  두께의  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  막을 제작한 결과 임계전류밀도가 약  $10^3\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $T_{cz}=88\text{K}$ 인 초전도막을 얻을 수 있었다.

iv)  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ 와  $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  세라믹 기판의 특성 연구는 본 연구에서는 필수적이다. 특히 마이크로파 기기에 대한 응용에 있어서 마이크로파에 대한 손실연구와 구조특성, 전기특성은 응용을 위한 중요한 기초이다. 실험결과  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ 와  $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  기판은 전기적 특성 및 마이크로파 손실이 77K 이하에서 우수하다는 결과를 얻었다.

v) 저온초전도체인 Nb-Si-Nb edge-junction을 제작하여 비선형 특성을 매우 민감한 radiometric probe방법을 이용하여 1.7, 21, 39 GHz 의 마이크로파 영역에서 관찰하였다. 전류-전압 특성과 Josephson 효과에 의한 자발적인 방출을 직접적으로 측정하였으며 RSJ 모델을 이용하여 설명하였다. 이때 측정된 자발적인 방출의 세기는 약 0.1 pW 이었고, 방출 peak의 선폭은 약 600 MHz 였으며 이는 RSJ 모델의 결과와 일치하였다. K-band 잡음 발생기를 이용하여 마이크로파의 혼합 효과또한 관측하였다.

vi) 표면확산 방법을 이용하여  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  기판 위에 pattern한  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

bridge-junction의 마이크로파 특성연구를 수행하였고, 그 결과를 저온초전도 Nb-Si-Nb edge-junction의 경우와 비교연구하였다. 고온초전도체 bridge-junction 의 경우 Nb-Si-Nb edge-junction 보다 매우 큰 방출값을 가짐을 마이크로파 수신기를 이용 확인하였다. 또한 방출을 일으키는 요인으로 vortex의 움직임에 의한 junction 의 Josephson 운동을 설명하였다. 혼합효과를 관찰하기 위하여 K-band 잡음 발생기를 이용 heterodyne 혼합 및 self-pumping 혼합특성을 연구하였다. 보다 양질의 초전도막을 얻기 위한 노력과 마이크로파 장비에 대한 연구가 선행된다면 표면확산 방법에 의해 제작된 Y계 및 Bi계 초전도막 및 junction은 실제적 응용이 가능할 것으로 보인다.

# S U M M A R Y

## I. TITLE

Preparation and Application of the High  $T_c$  Superconducting Film by Surface Diffusion Process

## II. OBJECTIVE AND SIGNIFICANCE OF THE PROJECT

The preparation of the high  $T_c$  superconducting films is one of the most advanced topics in the area of superconductors. Recently, the applications of the high  $T_c$  films are highly prompted and very active in the world. The high  $T_c$  superconducting thin and thick films are usually prepared by CVD(Chemical Vapor Deposition) and PVD(Physical Vapor Deposition) method using single crystals of MgO(100), SrTiO<sub>3</sub>(100), sapphire, silicon and GaAs as substrates. But there are often some difficulties in the preparation of the high  $T_c$  films such as inter-diffusion and mismatch in thermal expansion coefficients between the substrates and the films, which usually degrades the quality of the films. In order to overcome the above problems, we prepared the high  $T_c$  superconducting films by surface diffusion process using part of the compositions of the high  $T_c$  superconductors as substrates. The substrates used in this study were Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> and Sr-Ca-Cu-O compounds. The objects of this study are to explore the formation mechanism and the optimum conditions for the superconducting film preparation on these substrates by surface diffusion process, and to study the Josephson effect and microwave properties of the films in order to directly applicate the

Josephson electronic devices and microwave devices. Alternately, the study of Josephson effect and microwave properties of low  $T_c$  Nb-Si-Nb edge-junction is carried to compare.

### III. CONTENTS OF THE RESEARCH

The present research activity covers the following areas :

- i) High  $T_c$  superconducting Bi-Sr-Ca-Cu-O films on the alumina substrates with  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  buffer layer
- ii) Superconducting Bi-Sr-Ca-Cu-O films formed by diffusion of metallic bismuth on  $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  substrate
- iii) Preparation and XPS studies of the  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  thick films fabricated at the  $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_y/\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  interface
- iv) Study of Structure and microwave loss of  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  and  $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  ceramic substrates
- v) Study of Josephson effect and microwave properties of the low  $T_c$  Nb-Si-Nb edge-junction
- vi) Study of Josephson effect and microwave properties of the high  $T_c$   $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  bridge prepared by surface diffusion process on  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  substrates

We have prepared  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  and Bi-Sr-Ca-Cu-O films on the ceramic substrates by surface diffusion process in order to investigate the possibility of the Josephson devices and microwave devices applications. Especially, the formation of the superconducting films on substrates using the part of the compositions of high  $T_c$  superconductors is found to be that it is relatively easy to form in an arbitrary shape in advanced, and

the interface reaction is not crucial but rather helpful for good adhesion of films, and that microwave loss is negligibly small for microwave applications. The study of the formation mechanism was carried out through the analysis of structural, electric, and magnetic properties of the high  $T_c$  superconductors by XRD, SEM, DTA(TG) and EDX. For the practical applications, the patterned films prepared by the above method will be directly used for the study of Josephson effect and microwave properties as a preliminary examination of actual device applications. At the second time the microwave properties of Josephson low  $T_c$  Nb-Si-Nb edge-junction were measured for the comparison and characterization of the intrinsic properties of high  $T_c$  superconductors.

#### IV. RESULTS OF THE RESEARCH AND SUGGESTION FOR THE APPLICATION

The results of the research and the suggestions for the application may be summarized as follows :

i) Superconducting  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$  films have been prepared by screen printing of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  and  $\text{CaCO}_3$  (Bi: Sr: Ca=2:2:2) mixed powders on Cu deposited alumina substrates. Copper layers of less than  $1\mu\text{m}$  in thickness were deposited on alumina substrates by thermal evaporation. During heating at temperature above  $400^\circ\text{C}$ ,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  buffer layers were formed by interaction between copper films and alumina. For the samples sintered at  $850\text{-}910^\circ\text{C}$  for 30-90 min in air, XRD, SEM, EDX and resistivity measurements were carried out to study the effects of the  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  buffer layer and the properties of superconducting films. It was found that the

buffer layer acted as a barrier to suppress the interdiffusion of Al ions into the superconducting films, and that the superconducting grains were crystalized with the c-axis parallel to the substrate surface. It is expected that the quality of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  superconducting films on the practically useful  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate may be much improved if we use advanced coating method such as e-beam evaporation and sputtering techniques to control the thickness and the homogeneity of the coating materialsurface.

ii) The superconducting  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  films of  $1\ \mu\text{m}$  in thickness have been prepared on  $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  substrates by thermal evaporation of metallic Bi layer and heat treatment at  $830^\circ\text{C}$  for a few minutes in air. The transition behavior and morphology of the films were studied by resistivity measurements and scanning electron microscopy. The zero resistance temperature  $T_{c2}$  and critical current density  $J_c$  at 70K were observed to be 78K and  $10^3\text{A}/\text{cm}^2$ , respectively. It is found that the superconducting films are formed by the reaction between liquid phase ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) and solid phase (substrate), and that the dendrite structure is produced in the cross section of the films as it is generally observed in the liquid phase sintering. A technique which combines the fabrication and patterning of the film has been developed by using the patterned mask for the practical application of the microwave devices and basic research for Josephson effects.

iii) The superconducting films of  $10\text{-}\mu\text{m}$  thick  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  have been prepared on  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  substrates by silk screening the mixture of  $3\text{BaCuO}_2$  and  $2\text{CuO}$  ( $\text{Ba}:\text{Cu} = 3:5$ ) coating powders and sintering in the liquid phase sintering temperature range. In order to obtain high critical current

density, we raised the density of substrates up to 88 % of calculated density. The transition temperature and critical current density at 77 K of the films sintered at 930 °C for 3h in oxygen atmosphere were  $T_{c2} = 88$  K and  $J_c = 800$  A/cm<sup>2</sup>, respectively. The structural changes were studied for various sintering times at 930 °C during the film formation process by X-ray diffraction. The X-ray photoemission spectroscopy was performed to obtain the chemical binding energies of Y 3d, Ba 3d, Cu 2p, o 1s for the Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>, Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>, CuO and BaCuO<sub>2</sub> phases. The satellite peak of the Cu 2p core level was also studied.

iv) The microstructure and microwave loss were studied for the Y and Bi systems prepared on the Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> and Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>y</sub> ceramic substrates by X-ray diffraction analysis and microwave reflection measurements. The resistivity and microwave loss of the Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> substrate were measured to be insulating and negligibly low(0.05) dB below 77 K, respectively. The Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>y</sub> substrate is composed of mainly Sr<sub>0.16</sub>Ca<sub>0.84</sub>CuO<sub>2</sub> phase and small amounts of SrCuO<sub>2</sub>, Ca<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> and CuO phases. The resistivity and the microwave loss of the Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>y</sub> substrates were measured to be  $4 \times 10^7 \Omega$  cm and 0.1 dB at 77 K, respectively.

v) The nonlinear properties of Nb-Si-Nb high-quality edge-junctions have been examined at frequencies  $f = 1.7, 21$  and 39 GHz at 4.2 K by means of a high sensitive radiometric probe method. The current-voltage characteristics and self-radiation powers have been directly detected. The presence of harmonics in the emitted Josephson radiation was well explained in terms of the resistively shunted junction(RSJ) model. The maximum power detected was about  $P \cong 0.1$  pW. The linewidth of the

radiation peak was measured to be approximately equal to 600 MHz. Self-pumped mixing process was performed when the K-band noise generator tube was used as a signal source.

vi) The nonlinear properties of high  $T_c$  superconducting  $Y_1Ba_2Cu_3O_y$  film bridges have been studied and compared at several frequencies in band 1.7, 22 and 51 GHz.  $Y_1Ba_2Cu_3O_y$  bridges prepared on  $Y_2BaCuO_5$  ceramic substrates by surface diffusion process have exhibited generation intensities much stronger than those of Nb-Si-Nb single edge-junctions. The preliminary results of the first observation of down converted product of K-Band noise generator signal in heterodyne and self-pumped regime at  $Y_1Ba_2Cu_3O_y$  bridge are presented.

The efforts to enhance the quality of the patterned films through the grain alignment and the improvement in the coating technique such as e-beam deposition might encourage future microwave applications.

# C O N T E N T

Chapter 1. Bi-Sr-Ca-Cu-O Films on the Alumina substrates with $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ Buffer Layer	
section 1. Introduction .....	1
section 2. Experiment .....	1
section 3. Results and Discussion .....	1
Chapter 2. Bi-Sr-Ca-Cu-O Films formed by Diffusion of Metallic Bismuth on the $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ substrate	
section 1. Introduction .....	11
section 2. Experiment .....	11
section 3. Results and Discussion .....	11
Chapter 3. $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Film Formation by Surface Diffusion Process and XPS Study	
section 1. Introduction .....	19
section 2. Experiment .....	20
section 3. Results and Discussion .....	22
Chapter 4. Structural Properties and Microwave Loss Measurement for the $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ and $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ Substrates	
section 1. Introduction .....	40
section 2. Structural Properties .....	40
section 3. Experiment and Results for the Microwave Loss Study	44

**Chapter 5. Study of Microwave Characteristics of Low Temperature**

**Nb- Si-Nb Josephson Edge Junction**

<b>section 1. Introduction .....</b>	<b>49</b>
<b>section 2. Experiment .....</b>	<b>50</b>
<b>section 3. Results and Discussion .....</b>	<b>54</b>

**Chapter 6. Josephson Effect and Microwave Characteristics of Patterned**

**$Y_1Ba_2Cu_3O_y$  Films on  $Y_2BaCuO_5$  Substrates by Surface Diffusion**

**Process**

<b>section 1. Introduction .....</b>	<b>70</b>
<b>section 2. Experiment .....</b>	<b>71</b>
<b>section 3. Results and Discussion .....</b>	<b>71</b>

# 목 차

제 1 장	Bi-Sr-Ca-Cu O/Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 경계면에서의 Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>1</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>y</sub> 초전도막 형성	
제 1 절	연구배경 및 개요	1
제 2 절	실험 방법	1
제 3 절	결과 및 논의	1
제 2 장	Bi/Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>y</sub> 경계면에서 Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>1</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>y</sub> 초전도막 형성 및 pattern 특성	
제 1 절	연구배경 및 개요	11
제 2 절	실험 방법	11
제 3 절	결과 및 논의	11
제 3 장	Ba <sub>3</sub> Cu <sub>5</sub> O <sub>y</sub> /Y <sub>2</sub> BaCuO <sub>5</sub> 경계면에서 Y <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 후막 제작 및 XPS 특성 연구	
제 1 절	연구배경 및 개요	19
제 2 절	실험 방법	20
제 3 절	결과 및 논의	22
제 4 장	Y <sub>2</sub> BaCuO <sub>5</sub> 와 Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>y</sub> ceramic 기판의 구조특성 및 마이크로파 손실 연구	
제 1 절	연구배경 및 개요	40
제 2 절	211 및 224 시료제작 및 특성	40
제 3 절	마이크로파 손실 실험방법 및 결과	44
제 5 장	Low T <sub>c</sub> Nb-Si-Nb edge junction의 Josephson효과 및 마이크로파 특성	

연구

제 1 절 연구배경 및 개요.....49  
제 2 절 실험 방법.....50  
제 3 절 결과 및 논의.....54

제 6 장  $Y_2BaCuO_5$  기판위에 pattern된  $Y_1Ba_2Cu_3O_y$  고온초전도 bridge에서의  
Josephson 효과 및 마이크로파 특성연구

제 1 절 연구배경 및 개요.....70  
제 2 절 실험 방법.....71  
제 3 절 결과 및 논의.....71

\* \* 부 록 : 발표 또는 투고된 논문(초록 첨부)

Journals : 10 건

1. 송인상, 이기진, 박광서

“알루미나 기판위에  $CuAl_2O_4$  Buffer층을 이용한 Bi계 초전도막의 제작 특성”  
새물리 31, 66 (1991).

2. Kiejin Lee and Gwangseo Park

“Superconducting Bi-Sr-Ca-Cu-O films formed by diffusion of metallic bismuth on  
 $Sr_2Ca_2Cu_4O_y$  substrates”  
Appl. Phys. Lett. 58, 1100 (1991).

3. Kiejin Lee and Gwangseo Park

“Superconducting Bi-Sr-Ca-Cu-O films formed by diffusion of metallic bismuth on  
 $Sr_2Ca_2Cu_4O_y$  substrates”  
Bull. Mater. Sci. 14, 525 (1991).

4. K. N. Kocharian, V. E. Harutunian, R. M. Martirossian, A. A. Avakian, R. Kh.

- Kamanchajian, Kiejin Lee, Jaegab Lee and Gwangseo Park  
 "Submillimeter Transmission Spectra of  $Sr_2Ca_2Cu_4O_y$ "  
 Int. J. Infrared and Millimeter Waves 12, (1991).
5. Kiejin Lee, B. K. Jeon, Gwangseo Park, Pansup Song and Seung Pyung Choi  
 "Study of  $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Sb_xO_y$  Superconductors"  
 Solid State Commun. 79, 237 (1991).
6. Kiejin Lee and Gwangseo Park  
 "Patterned Bi-Sr-Ca-Cu-O Films on  $Sr_2Ca_2Cu_4O_y$  Substrates by Surface Diffusion of  
 Metallic Bismuth"  
 Jpn. J. Appl. Phys. 31, 13(1991).
7. 안희균, 이기진, 박광서  
 " $Ba_3Cu_5O_z/Y_2BaCuO_5$  경계면에서의  $Y_1Ba_2Cu_3O_y$  후막 제작 및 XPS 특성연구"  
 새물리 31, (1991).
8. Kiejin Lee, Gwangseo Park, L. E. Amatuni and K. Y. Contantinian  
 "Study of Microwave Characteristics of Low Temperature Nb-Si-Nb Josephson  
 Edge-Junction"  
 Submitted to J. Kor. Phys. Soc. (1991).
9. Kiejin Lee, Gwangseo Park, L. E. Amatuni, K. Y. Constantinian and R. M.  
 Martirossian  
 "Mixing and Generating Properties of Nb-Si-Nb Edge-junction and  $Y_1Ba_2Cu_3O_y$  Bridge  
 at Microwaves"  
 Submitted to Solid State Commun. (1991).
10. Kiejin Lee and Gwangseo Park  
 "Patterned  $Y_1Ba_2Cu_3O_y$  Films on  $Y_2BaCuO_5$  Sustrates by Surface Diffusion Process"  
 Submitted to Appl. Phys. Lett. (1991).

Proceedings : 5 권

1. Kiejin Lee, Gwangseo Park, L. E. Amatuni and K. Y. Constatinian  
“mm-Wave Radiation in Low T<sub>c</sub> Nb-Si-Nb Edge-Jungtion and High T<sub>c</sub> Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>  
Superconducting Bridges”  
Proceedings of the 15th Workshop on High T<sub>c</sub> Superconductivity, p.207, High  
Temperature Superconductivity Research Association, March 28-29, 1991.
2. L. E. Amatuni, K. Y. Constantinian, A. A. Hakhumian, R. B. Hayrapetian, R. M.  
Martirossian, Kiejin Lee and Gwangseo Park  
“Mixing and Generating Properties of LTSC and HTSC Thin Film Bridges in mm Wave  
Lengths Band”  
Extended Abstracts of the Third International Superconductive Electronics  
Conference, p.505, Glasgow, Scotland, June 25-27, 1991.
3. L. E. Amatuni, K. Y. Constantinian, R. M. Martirossian, Kiejin Lee and Gwangseo  
Park  
“Microwave Characteristics of LTSC and HTSC Junctions in mm Wavelength Band”  
Proceedings of the 16th Workshop on High T<sub>c</sub> Superconductivity, p.6, High  
Temperature Superconductivity Research Association, August 15-17, 1991.
4. Kiejin Lee and Gwangseo Park  
“Patterned Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> Films on Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> Sustrates by Surface Diffusion Process”  
Proceedings of the 16th Workshop on High T<sub>c</sub> Superconductivity, p.39, High  
Temperature Superconductivity Research Association, August 15-17, 1991.
5. Kiejin Lee and Gwangseo Park  
“Study of Structure and Microwave Loss of Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>y</sub> Ceramic Substrates”  
Proceedings of the 16th Workshop on High T<sub>c</sub> Superconductivity, p.99, High

Temperature Superconductivity Research Association, August 15-17, 1991

한국물리학회 : 8 건(구두발표)

# 제 1 장 Bi-Sr-Ca-O/ $Al_2O_3$ 경계면에서 $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_y$ 초전도막 형성

## 제 1 절 연구배경 및 개요

본 실험에서는 구리와 알루미나의 경계면에서  $CuAl_2O_4$ 가 형성된다는 것에 착안하여, 알루미나 기판위에  $CuAl_2O_4$ 를 완충층으로 형성시키고 액상반응에서 표면확산 방법을 통해 Bi-Sr-Ca-Cu-O 초전도막을 형성하였다. 알루미나 위에 구리를 진공 증착하고 다시 그 위에 구리원소가 빠진 Bi계 초전도 물질성분인  $Bi_2O_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $CaCO_3$ 의 혼합분말을 하소한 후 screen printing 하여 얻은 시편을 열처리하여 온도에 따른  $CuAl_2O_4$  층의 생성과정과 초전도 후막의 구조적, 전기적 특성을 XRD와 SEM과 저항 측정으로 관찰하였다.

## 제 2 절 실험 방법

기판 위에 입혀 주는 분말을 에틸 알콜과 함께 섞어 48 시간동안 wet-milling한 후 건조하여 820 °C 공기중에서 48시간 하소한 후 뿜아서 분말 상태로 만들었다. 하소한 분말 가루를 적당량의 organic binder와 섞어서 구리를 증착시킨 알루미나 위에 screen printing 방법에 의해 coating하였다. 이와 아울러 완충층의 역할을 비교 관찰하기 위하여 Bi: Sr: Ca: Cu = 2: 2: 2: 3의 몰비로 평량하여 800 °C에서 48시간 하소하여 뿜은 다음 850 °C에서 48 시간 3 회 소결한 후 곱게 갈아서 organic binder에 잘 섞어 구리가 입혀지지 않은 알루미나 기판위에 직접 얇게 입혀 주었다. 시편의 소결은 850-910°C의 온도범위에서 하였으며 소결시간은 10 분에서 90 분까지 변화시켰다.

## 제 3 절 결과 및 논의

그림 1-1은 구리를 알루미나 위에  $0.7 \mu\text{m}$  두께로 thermal evaporation 시킨  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 를  $400 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$  사이의 각각의 온도에서 1 분씩 유지시킨 후 로 냉시켜 얻은  $\text{CuO}/\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 표면을 XRD로 관찰한 결과이다. 우선  $\text{Al}_2\text{O}_3$  peak들은 온도 증가에 따라 크기가 거의 변하지 않는 것으로 보아 표면으로 침투되는 불순물상으로서의 peak가 아니고 기판자체의 peak로 판단된다. 구리막은  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  근방에서 산화되어  $\text{Cu}_2\text{O}$ 가 형성 공기중에서 산소를 공급받아  $400 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$  사이에서  $\text{CuO}$ 로 변하며, 이 과정에서 산화된 구리( $\text{CuO}$ 와  $\text{Cu}_2\text{O}$ )는 알루미나와  $300^\circ\text{C}$ 이상에서 반응하기 시작하여  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ 를 형성한다.  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 부터 형성된  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  peak는 온도가  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  이상 올라가도 안정한 상태로 남아 있는 것을 알 수 있다. 그림 1-2는  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 를  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1 분간 유지시킨 후 로냉시킨 시편의 단면을 SEM으로 본 것이다. 표면은 약  $2 \mu\text{m}$ 의 산화된 구리층이며, 산화구리와 알루미나 사이에 새로운 층( $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ )이 형성됨을 볼 수 있고, 이층의 두께는  $0.5 \mu\text{m}$  정도이다. 또 이층의 두께는 온도가  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  까지 올라가도 변하지 않음을 SEM으로 확인할 수 있었는데, 이로써 일단  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ 가 안정된 구조로 형성되어 완충층을 만들면 알루미늄 이온과 구리 이온이 그 층을 침투하지 못하는 것으로 생각된다.

그림 1-3은 구리가 증착된 알루미나 기판위에 하소된 Bi-Sr-Ca-O 분말을 coating한  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{O}_y/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 를  $860^\circ\text{C}$ 와  $890^\circ\text{C}$ 에서 30분동안 소결하여 얻은  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y/\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  초전도 후막의 구조를 XRD로 관찰한 결과이다. Low- $T_c$ 상이 대부분이고 미량의 high- $T_c$ 상과 확인되지 않은 불순물상이 함께 존재한다. 더 높은 소결온도( $860 - 910 \text{ }^\circ\text{C}$ )에서는 low- $T_c$ 의 주 peak들이 상대적으로 크게 나타나고 불순물상의 peak들이 작아지지만 저항특성은 오히려 약간 나빠지는 경향을 보였다(그림 1-4 참조).

$\text{CuAl}_2\text{O}_4$  완충층의 사용 유무에 따른 초전도 특성의 차이를 보기 위하여  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{O}_y/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 잘 알려진 high  $T_c$  초전도 분말을 알루미나에 직접 입혀준  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ 을 동시에  $860 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 30 분간 공기중에서 열처리하

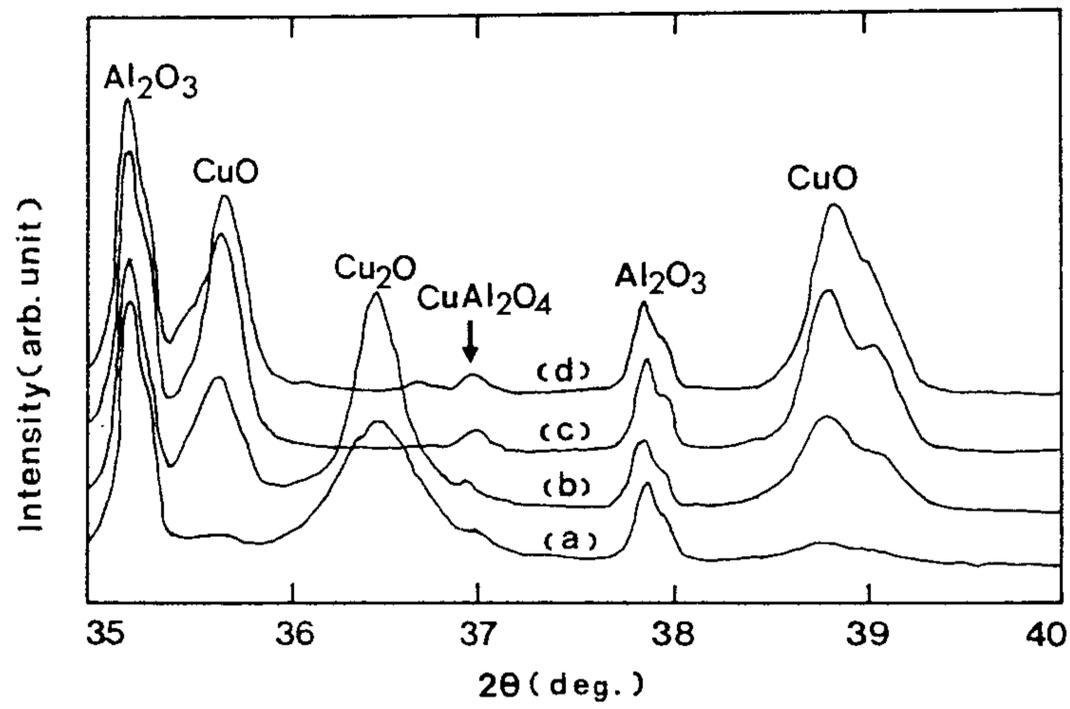


그림 1-1. Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 시편을 400 - 800 °C의 각 온도에서 1 분간 유지시킨 후 로 냉시킨 CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 XRD. (a) 400 °C, (b) 500 °C, (c) 600 °C, (d) 800 °C.

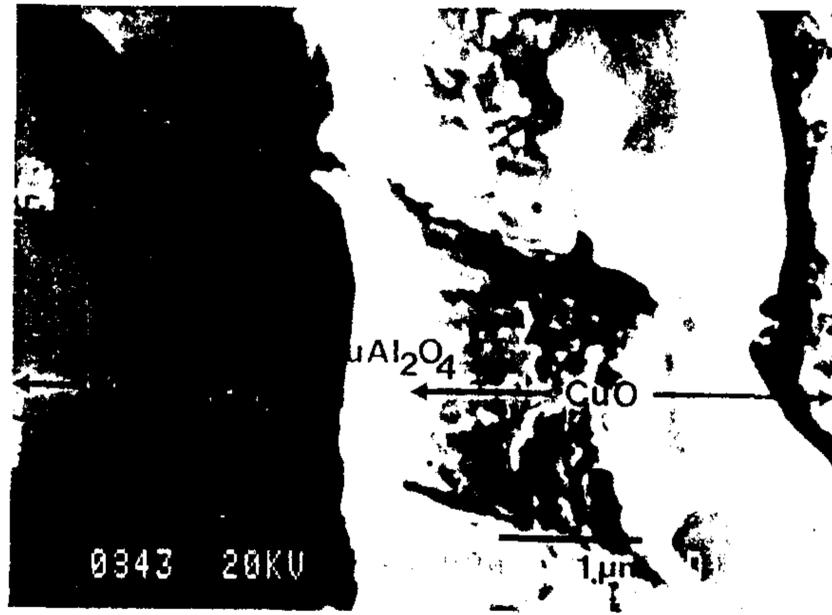


그림 1-2. Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 시편을 400 °C에서 1분간 유지시킨 후 로냉시켜 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 완충층이 형성된 CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 단면 SEM 사진 .

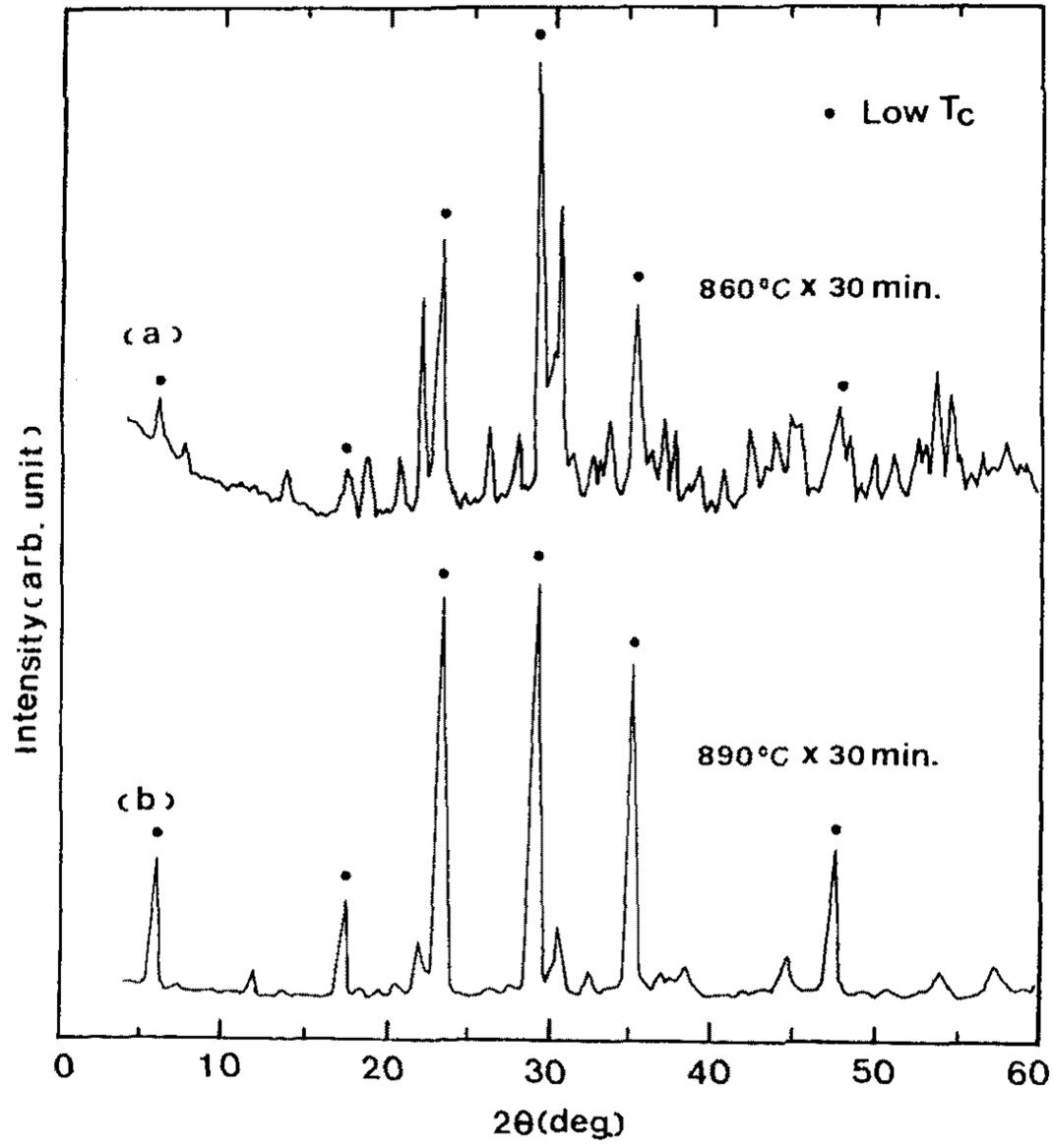


그림 1-3.  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{O}_y/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  시편을 열처리하여 얻은 초전막의 XRD. (a) 860°C에서 30 분간 (b) 890°C 에서 30분간.

여 XRD 및 저항을 측정하여 비교하였다. 일반적으로 알루미나 기판 위에 초전도막을 직접 형성시키려 할 때 Al 이온은 활동성이 좋아서 400 °C에서도 초전도막으로 깊숙히 침투하여 들어가 막의 초전도성을 저하시키는 것으로 보고되고 있다. 우선  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 경우 표면에서 찍은 XRD에 알루미나로부터 확산되어 올라온 Al 이온 때문에  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 peak들이 보이나,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{O}_y/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 경우는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 불순물 peak가 거의 없는 것으로 보아 Al 이온은  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  완충층에 의하여 차단되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 저항특성의 측정결과 그림 1-4에서 볼 수 있듯이  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  완충층을 사용하였을 경우에는 [그림 1-4(a)] 저항이 온도가 내려감에 따라 감소하다가 80 K 근방에서 급격히 감소하고 70 K에서 저항이 zero가 되는 반면,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  완충층을 사용하지 않았을 경우에는 [그림 1-4(c)] 온도가 내려감에 따라 저항이 증가하는 추세를 보이다가 70 K 근방에서 급격히 감소하나 온도가 15 K까지 내려가도 저항이 zero가 되지 않는다. 따라서 XRD 및 저항특성으로 보아 알루미나 표면의  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  층은 초전도성을 저해하는 Al 이온의 침투를 효과적으로 막아주는 것을 알 수 있다.

그림 1-5(a)는  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{O}_y/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 을 860 °C에서 30 분간 열처리하여 얻은  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y/\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  초전도 후막의 단면 사진인데 시편의 표면 부위에 형성된  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ (low- $T_c$ )상 영역과 알루미나와 금속구리가 반응하여 형성된  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  완충층, 그리고 알루미나 기판의 세 부분으로 확연히 구분할 수 있다. 미세조직을 통해 볼 때 초전도 후막의 두께는 20  $\mu\text{m}$  정도였고, 초전도 입계들은 c축 방향으로 길게 성장하여 표면과 평행하게 배열되어 있다. 그림 1-5(b)는 Al 이온 침투에 대한  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  완충층의 효과를 직접 EDX로 확인하기 위해  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{O}_y/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ 을 860 °C에서 30 분간 열처리한 시편의 단면을 Al 이온에 대하여 line profile한 결과이다.  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  완충층을 형성시켰을 경우에는 [그림 1-5(a), (b)A] Al 이온의 양이 완충층과 초전도막 사이에서 상대적으로 급격한 변화를 보이면서 초전도막에서는 거의 나타나지 않는 반면, 완충층을 사용하지 않았을 경우에는 [그림 1-5(b)B] Al 이온이 일반

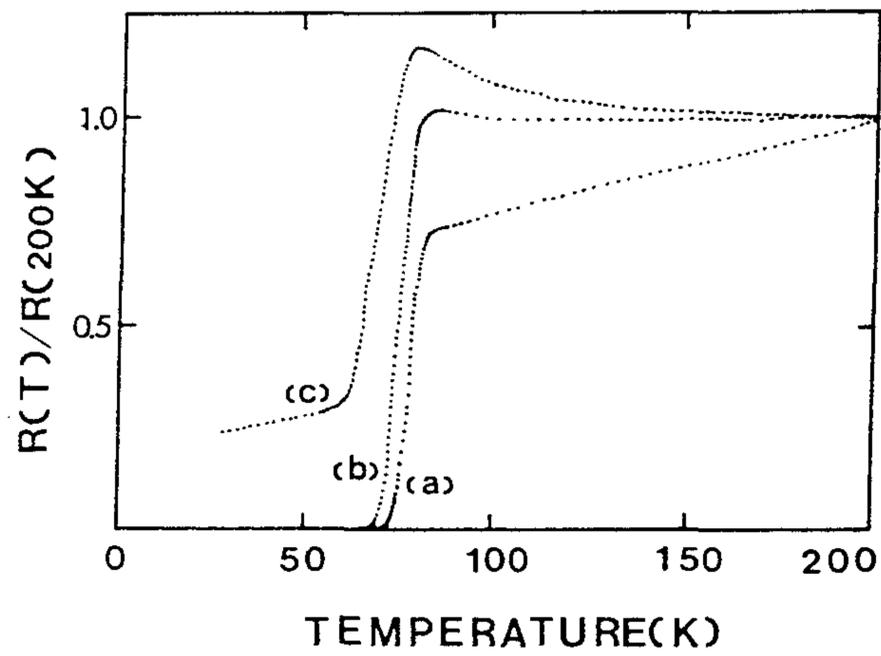


그림 1-4. 초전도막의 저항특성. (a)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{O}_y/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 를  $860^\circ\text{C}$  에서 30 분 간 열처리하여  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  완충층이 형성된 경우, (b) (a)시편을  $890^\circ\text{C}$  에서 30 분간 열처리한 경우, (c)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$  시편을  $860^\circ\text{C}$  에서 30분간 열처리하여 완충층이 형성되지 않은 경우.

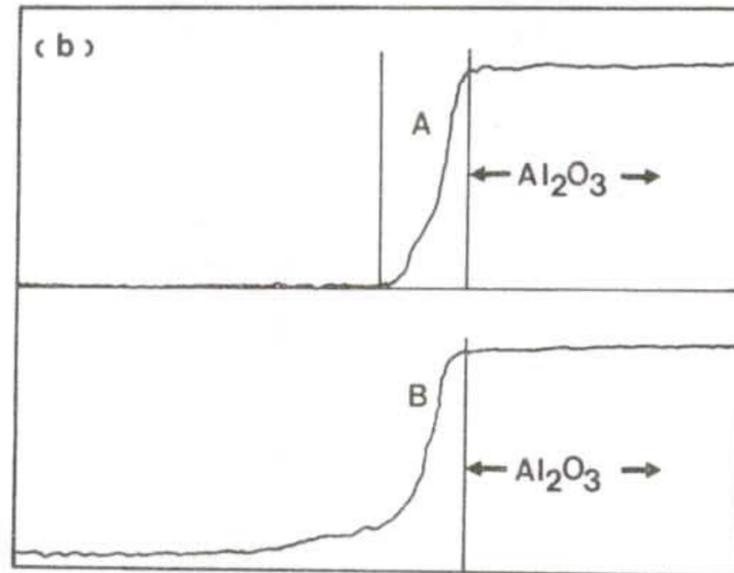


그림 1-5. (a) 860 °C 에서 30 분간 열처리하여 얻은  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y / \text{CuAl}_2\text{O}_4 / \text{Al}_2\text{O}_3$  의 단면 SEM 사진, (b) A: (a)의 경우 Al 원소에 대한 EDX line profile, B:  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y / \text{Al}_2\text{O}_3$  를 860 °C 에서 30 분간 열처리하여 얻은 시편의 단면에 대한 Al 원소의 line profile.

적인 확산형태로 초전도막으로 깊숙히 침투해 들어가는 것이 확인되었다.

이상의 실험에서 알루미나와 고온초전도막 사이에  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  완충층을 형성하였을 경우에는 Al 이온의 침투를 효과적으로 막아주어  $T_{cz}$ 가 70 K 이고 초전도 입계들이 c축으로 표면과 평행하게 성장된 고온초전도 후막을 얻을 수 있었으나, 완충층을 사용하지 않았을 경우에는 Al 이온이 표면까지 침투하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$  불순물상으로 존재하기 때문에 초전도성을 깨는 것이 확인되었다. 시편의 열처리 는 860 °C에서 30 분간 열처리 한 경우가 가장 적당한 소결조건이었다. 본 연구에서 제작한 고온초전도막은 screen printing 방법에 의해 후막으로 제작하였으나 앞으로 microelectronics 분야에 실용화하기 위하여  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{O}_y$ 의 분말을  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  표면에 균일하고 얇게(  $< 1\mu\text{m}$  ) 입혀주어 고온초전도 박막을 제작하고 임계온도나 임계전류밀도 등의 초전도 특성을 향상시키는 연구가 진행 중에 있다.

#### 참고 문헌

- (1) H. Meada, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys., 27, L209 (1988).
- (2) M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhry and A. W. Sleight, Science, 239, 1015 (1988).
- (3) J. M. Trascon, Y. Lepage, P. Barboux, B. G. Bagley, L. H. Greene, W. R. Mckinnon, G. W. Hull, M. Girond and D. M. Hwang, Phys. Rev., B37, 9382(1988).
- (4) S. Sugai, H. Takagi, S. Uchida and S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys., 27, 1290(1988).
- (5) B. Oh, M. Naito, S. Arnason, P. Rosenthal, R. Barton, M. R. Beasley, T. H. Geballe, R. H. Hammond and A. Kapitulnik, Appl. Phys. Lett., 51, 852 (1987).
- (6) Y. Enomoto, T. Murakami, M. Suzuki and K. Morriwaki, Jpn. J. Appl.

- Phys., 26, L1248 (1987).
- (7) Z. L. Bao, F. R. Wang, Q. P. Jiang, S. Z. Wang, Z. Y. Ye, K. Wu, C. Y. Li and D. L. Yin, Appl. Phys. Lett., 51, 946 (1987).
  - (8) J. Kwo, T. C. Hsieh, R. M. Fleming, M. hong, S. H. Riou, B. A. Davidson and L. C. Feldman, Phys. Rev., B36, 4039 (1987).
  - (9) D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean and M. Croft, Appl. Phys. Lett., 51, 619 (1987).
  - (10) A. Stamper, D. W. Greve, D. Wong and T. E. Schlesinger, Appl. Phys. Lett., 52, 20 (1988).
  - (11) P. Berberich, J. Tate, W. Dietsche and H. Kinder, Appl. Phys. Lett., 53, 925 (1988).
  - (12) K. Mizuno, M. Miyauchi, K. Setsune and K. Wasa, Appl. Phys. Lett., 54, 383(1989).
  - (13) M. Migliuolo, A. K. Stampen, D. W. Greve and T. E. Schlesinger, Appl. Phys. Lett., 54, 859 (1989).
  - (14) F. Radpoun, R. Singh, S. Sinha, A. M. Tulplie, P. Chou, R. P. S. Thakur, M. Rahmati, N. J. Hsu and A. Kumar, Appl. Phys. Lett., 54, 2479(1989).
  - (15) X. D. Wu, A. Inam, M. S. Hegde, B. Wilkens, C. C. Chang, D. M. Hwang, L. Nazar, T. Venkatesam, S. Miura, S. Matsubara, Y. Miyasaka and N. Sh. Hata, Appl. Phys. Lett., 54, 754 (1989).
  - (16) N. Mott, Phys. Today , 31, 42 (1987).
  - (17) P. Madakson, J. J. Cuomo, D. S. Yee, R. A. Roy and G. Scillia, J. Appl. Phys., 63, 2046 (1988).
  - (18) H. Sekine, K. Inoue and H. Maeda, J. Appl. Phys., 66, 2762 (1989).
  - (19) M. R. Tseng, J. J. Chu, Y. T. Huang and P. T. Wu, J. Appl. Phys., 67, 2657(1990)

## 제 2 장 Bi/Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>y</sub> 경계면에서 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> 초전도막 형성 및 pattern 특성

### 제 1 절 연구배경 및 개요.

Bi-Sr-Ca-Cu-O 초전도체의 발견(1) 이후 많은 사람들이 그 박막을 만드는 연구를 해왔다. Bi계 초전도체의 박막을 만드는 작업은 대개 MgO나 SrTiO<sub>3</sub> 기판위에 여러가지 방법으로 수행되어왔다. (2-5)

본 실험에서는 응용성이 우수한 Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>y</sub> 기판에 thermal evaporation에 의해 금속 Bi를 증착시킨 후 830 °C에서 열처리하여 Bi-Sr-Ca-Cu-O 박막을 제작하였고, 금속 마스크를 제작하여 표면확산 방법을 이용 미세형상화 하였다.

### 제 2 절 실험방법

Sr-Ca-Cu-O 기판은 일반적인 ceramic 제조과정으로 만들어지는데, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CuO powder를 Sr:Ca:Cu = 2:2:4의 비로 평량하여 ball-milling한 후, 900 °C에서 24 시간 정도 두번 하소하고 곱게 가루를 만들어 pellet을 찍은 후, 마지막으로 950 °C에서 24 시간 정도 소결한다. 이 과정을 거친 최종 물질은 XRD조사 결과 SrCuO<sub>2</sub>, Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>, CuO 상들의 화합물이었다. 이렇게 제작된 Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>y</sub> 기판위에 금속 Bi를 약 1 μm 두께로 증착하여 박막을 만든 후, 760 - 880 °C에서 1분에서 수 시간동안 열처리하여 초전도 박막을 만든다.

그림 2-1은 Bi-Sr-Ca-Cu-O 박막에 대한 onset 온도와 zero 저항 온도 T<sub>c2</sub>의 소결온도에 대한 의존성을 보인 것이다. 소결시간이 800 °C 이하이거나 880 °C 이상인 경우는 T<sub>c2</sub>가 나타나지 않으나, 800 °C 이상으로 증가하면 T<sub>c2</sub>는 78 K로 급격히 증가한다. 830 °C 이상에서는 천천히 감소하고 소결시간이 10 분 이상이 되면 넓은 전이특성을 갖거나 심지어 전형적인 반도체 특성을 보이기도 한다. 880 °C 이상에서 열처리했을 때에는 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Cu<sub>1</sub>O<sub>y</sub> 상이 되어 반도체적

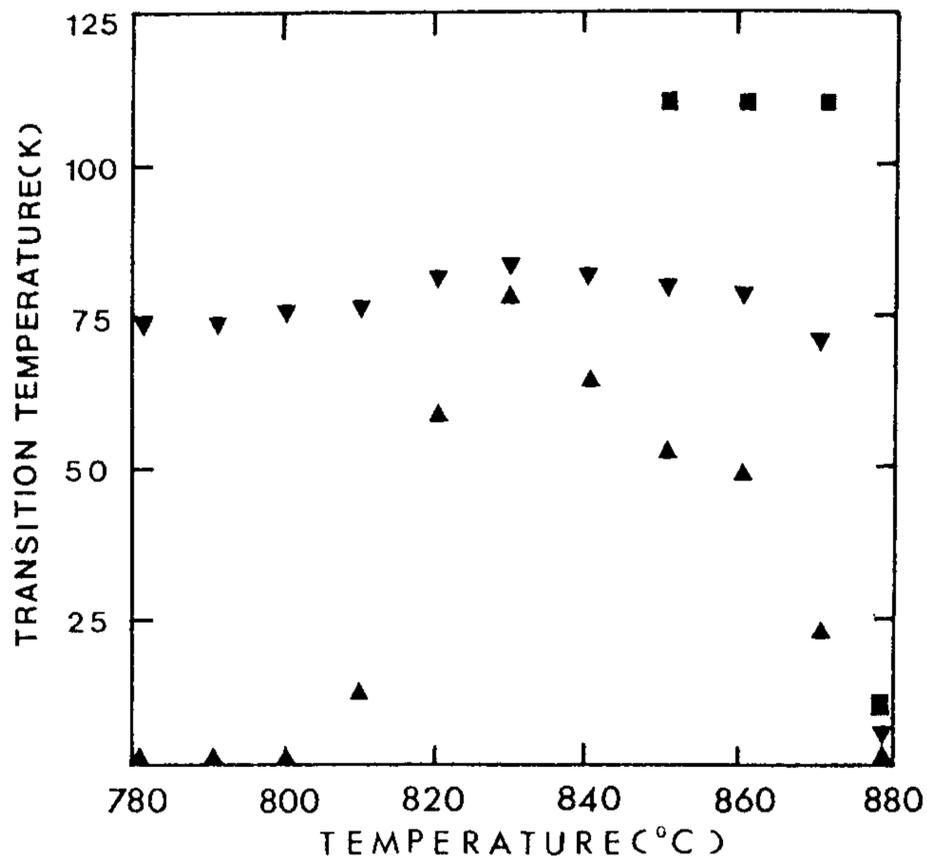


그림 2-1. The transition behavior of the Bi-Sr-Ca-Cu-O films prepared at each heat-treatment temperature. The solid triangles represent the onset and zero resistance temperatures of the low-T<sub>c</sub> phase and the solid squares show the onset temperature of the high-T<sub>c</sub> phase.

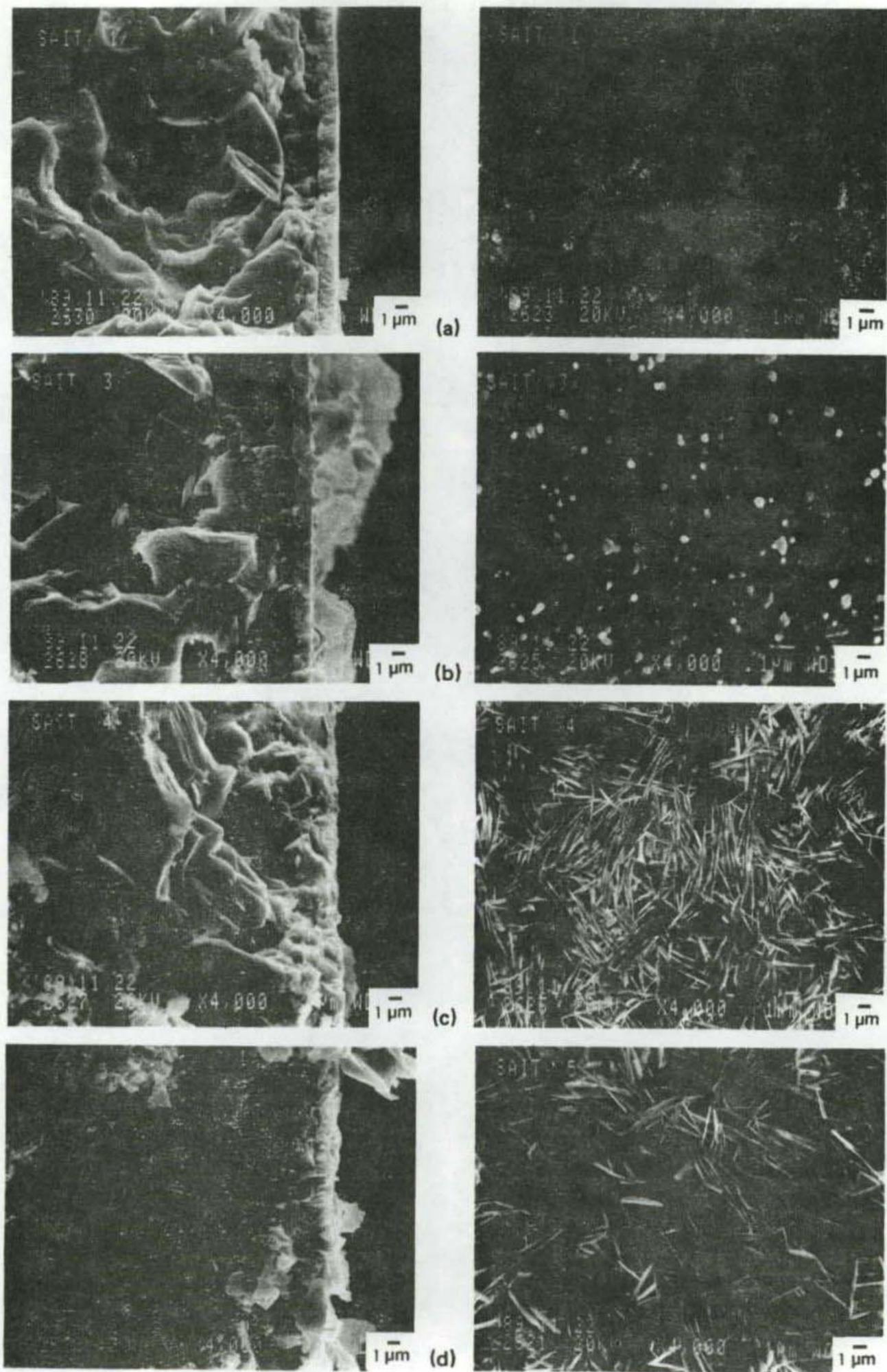


그림 2-2. SEM photographs of the surface and cross-section of Bi-Sr-Ca-Cu-O films heat-treated for a few minutes in air at various temperatures : (a) ambient temperature, (b) 600 °C, (c) 800 °C and (d) 830 °C, respectively (white bar = 1 μm).

특성을 보인다. 또 800 °C 이하에서는 유한한  $T_{cz}$ 를 얻을 수 없고 소결시간을 길게 유지했을 때도  $T_{cz}$ 를 얻을 수 없다는 것은, Bi 원자가 곧바로 기판에 확산 되는 것이 아니라  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 로 산화된 후 800 °C 이상인  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 녹는점이 되어야 비로소 기판에 확산된다는 것을 의미한다. 이점을 확인하기 위해,  $\text{N}_2$  분위기에 서 열처리했을 때 박막은 부도체 성질을 보였고, EDX 분석을 통해 관찰했을 때 Bi: Sr: Ca: Cu 의 비가 0.374:12.504:4.719:2.014의 성분을 가진 Ca-rich cluster 가 많이 남아 있었음을 알 수 있었다. 이 결과로부터, Bi는 Bi 원자 그 자체가 아닌  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의  $\text{Bi}^{+3}$ 의 형태로 확산된다는 결론을 얻을 수 있다. 즉 Bi가 산소와 반응하여  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 가 되어야만 기판과 반응하여 초전도 박막이 형성된다. 830 °C에서 수 분동안 열처리한 박막의 상들은 대부분이 low  $T_c$   $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$  상이었고 약간의  $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  기판상이 있음을 XRD로 확인하였다.

각각의 열처리 온도에서의 박막의 단면과 표면의 morphology를 SEM으로 관찰함으로써 diffusion 과정의 온도 의존성을 살펴 보았다. 그림 2-2(a)에서 두께 1  $\mu\text{m}$ 로 증착된 박막은 표면에 작은 pore들이 존재하지만 깨끗한 경계면을 보인다. (b), (c)는 600 °C 와 800 °C에서 열처리된 박막들이다. 온도가 600 °C 이상으로 증가하면, 표면이 거칠어지고 산화로 인해 bulky해지다가 800 °C에서는 판상의 초전도상이 보이기 시작한다. 그러나 표면에서의 초과된 Bi 때문에 조성비가 맞지 않고 grain간의 연결성이 좋지 않아 유한한  $T_{cz}$ 가 나오지 않다가 830 °C에서 액체상태의  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 에 존재하는 Bi이온이 기판의 grain으로 침투해 들어가 (d)에서 볼 수 있듯이 연결이 좋아 지고 초전도 grain으로 성장해 감을 볼 수 있다. 층의 균질성과 잘 구별되는 확산 영역 등은 초전도 막의 depth profile의 EDX 분석에 의해 확인되었다.

그림 2-3은 830 °C에서 수 분동안 열처리한 두께 1  $\mu\text{m}$ 의 박막의 단면 SEM 사진이다. 경계면에서 기판의 grain 위로 판상의 Bi-Sr-Ca-Cu-O grain들이 성장되고 특히 기판사이로 Bi가 확산되며 만들어진 dendrite 구조를 볼 수 있다.



그림 2-4. An optical micrograph of 2212 pattern using a mask and surface diffusion of metallic bismuth. The background is a Korean bill

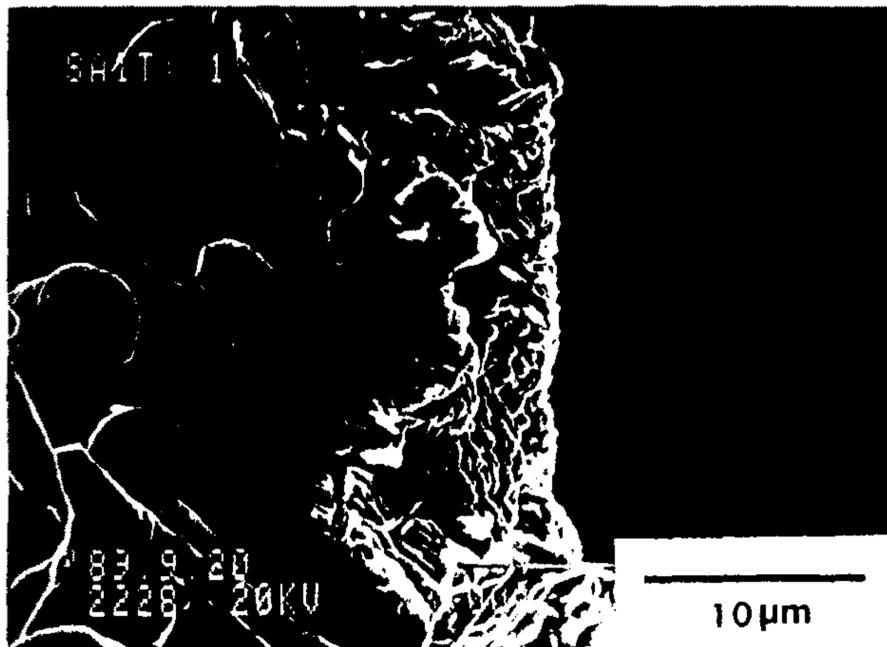


그림 2-3. SEM image of the cross-section of the Bi-Sr-Ca-Cu-O film, which was prepared by deposition of Bi of about  $0.5 \mu\text{m}$  thick on  $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  substrate and heat-treated at  $830 \text{ }^\circ\text{C}$  for a few minutes in air atmosphere (white bar =  $10 \mu\text{m}$ ).

이러한 형태의 결정은 에너지적으로 안정되고, 일반적으로 액상( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )과 고상(기판) 사이의 반응에서 관찰된다. Film의  $T_{cz}$ 는 78 K이었고 70 K에서의  $J_c$ 는  $10^3 \text{ A/cm}^2$ 이었다.

그림 2-4는 830 °C에서 1분 정도 열처리된  $11 \times 14 \times 2 \text{ mm}^3$  크기의  $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  기판에  $300 \mu\text{m}$ 로 line-patterning된 2212 박막의 광학 현미경 사진을 보여주고 있다. 검은색 선이 2212 초전도 부분을 나타내고, 회색 선은  $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  기판을 가리킨다. 이러한 제작방법은 연속적이고 큰 규모의 미세형상화에 해당되는 것이지만 보다 미세한 patterning을 할 경우에도 큰 노력이 없이 그대로 적용될 수 있다. 이 방법을 사용하여  $50 \mu\text{m}$ 까지 가늘게 line을 제작할 수 있으나, 이 경우 기판 표면의 거칠기와 mask의 한계로 인해 그 폭이 고르지 못한 점이 있기는 하다.

본 연구에서처럼  $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  기판에 금속 Bi를 증착시킨 후 830 °C에서 수 분간 열처리하는 방법은 박막과 기판사이의 상호확산으로 인해 흡착이 강하고  $T_{cz}$ 가 78 K인 두께  $1 \mu\text{m}$  정도의 Bi계 초전도 막을 얻을 수 있었고, metal mask를 이용하여 미세형상화된 박막도 쉽게 제작할 수 있었다. 앞으로  $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  기판에 금속 Bi와 Pb를 동시에 증착하여 박막을 제작하고, transition 특성을 향상시키기 위한 연구가 계속되어야 할 것이다.

#### 참고문헌

- (1) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L209(1988).
- (2) H. Nagata, A. Takano, M. Kawaski, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, J. Am. Ceram. Soc. 72, 680(1988).
- (3) C. E. Rice, A. F. J. Levi, R. M. Fleming, P. Marsh, K. W. Baldwin, M. Anzlowa, A. E. White, K. T. Short, S. Nakahara, and H. L. Stormer, Appl. Phys. Lett. 52, 1828(1988).

- (4) T. Nakamori, H. Abe, T. Kanamori, and S. Shibata, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L1265(1988).
- (5) D. Deshmukh, E. W. Rothe, G. P. Reck, T. Kushida, and Z. G. Xu, Appl. Phys. Lett. 53,2698(1988).

# 제 3 장 $Ba_3Cu_5O_y/Y_2BaCuO_5$ 경계면에서 의 $Y_1Ba_2Cu_3O_y$ 후막 제작 및 XPS 특성연구

## 제 1 절 연구배경 및 개요

고온초전도체 후·박막은 기초연구와 응용 가능성을 높여주는데 큰 역할을 해 오고 있으며 그 제작 방법도 다양해 지면서 고온 초전도체 특유의 약점을 어느 정도 보완해 주고 있다. 단결정 기판들을 이용한 고온초전도막은 높은 임계전류밀도를 가짐으로써 그 응용성에 대한 기대가 점차 커지고 있으나 단결정 기판들은 성장과 가공이 쉽지 않기 때문에 아직 실제 응용적인 측면에서는 여러가지 제약이 따르고 있다. 이에 반해 고온초전도체 물질성분의 일부를 기판으로 사용하여 후·박막을 제작하는 경우는 기판을 비교적 싸고 쉽게 가공할 수 있고 경계면에서의 반응에 의해 초전도막이 형성되므로 흡착력이 강하고 불순물의 확산 등에 의한 초전도성의 저하도 별 문제가 되지 않는 등의 이점이 있기 때문에 관심의 대상이 되고 있다.[1-6]

본 연구에서는 Y계 고온초전도체 화합물의 3성분상인  $Y_2BaCuO_5$ (211) 기판위에  $3BaCuO_2$ 와  $2CuO$  ( $Ba:Cu = 3:5$ )의 혼합분말(35)을 silk screen한 후 열처리하여  $Y_1Ba_2Cu_3O_y$ (123) 초전도막을 제작하였다. 211상은 열팽창계수가 123상과 비슷하고 고온에서도 비교적 안정하며[7-8] 경제성 및 가공성이 좋아 Y계 초전도 후막 제작시 기판으로의 사용이 시도되고 있다.[1-3] 본 연구자들은 211 기판을 이용한 123 초전도 후막의 제작 특성에 관하여 이미 발표한 바가 있는데,[3] 후막의 형성은 액상소결과정을 따르고 기판의 밀도를 이론밀도의 73%까지 증가시킴에 따라 초전도막의 특성이 향상됨을 밝혔었다. 본 논문에서는 211 기판의 밀도를 이론밀도값의 85%까지 증가시킴으로써 양질의 Josephson bridge

junction 을 제작할 수 있는 초전도막을 제작하였고 35/211 경계면에서의 반응 과정과 초전도 특성을 저항측정, X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM)로 조사하였다. 그리고 X-ray photoemission spectroscopy(XPS) 실험을 통하여 930°C 에서 소결시간의 변화에 따른 O 1s, Y 3d, Ba 3d<sub>5/2</sub>와 Cu 2p<sub>3/2</sub>의 전자구조에 대한 결합에너지의 화학적 이동 (chemical shift)을 측정하였고, Anderson model 을 이용하여 Cu 2p<sub>3/2</sub> peak 의 charge transfer 현상을 연구하였다.

## 제 2 절 실험 방법

211상은 사방정구조(orthorhombic structure)로서 green semiconducting phase로 알려져 있고 이론밀도값은 약 6.22 g/cm<sup>3</sup>이다. 211상은 일반적으로 123상의 분해 생성물 또는 불순물상으로 알려져 있고 Y계 3성분계 화합물 123, 132 등과 함께 950°C 부근에서 상당히 안정된 물질로서 123 초전도상보다 고온에서 그 안정성이 입증되었다. 211상은 900°C부터 합성이 시작되어 1000°C가 되면 완전히 합성이 되고 약 1200°C까지 안정한 상인 것으로 알려져 있다.[7-11]

211 기판의 제작은 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CuO 분말을 몰비가 1:1:1 이 되도록 평량한 후 ethyl alcohol과 섞어 zirconia(ZrO<sub>2</sub>) ball이 담긴 polyethylene 용기에 넣고 24시간 동안 wet-milling 하였다. Ball-milling한 분말을 건조시켜 1000°C에서 12시간 이상 하소하여 미세한 분말로 분쇄한 후 다시 1000°C 이상의 온도에서 2차 하소하였다. XRD 관찰 결과, 1000°C 이상에서는 900°C까지 분해되지 않고 남아 있던 BaCO<sub>3</sub> peak를 거의 찾아 볼 수가 없었고 1100°C로 갈수록 211상의 peak는 회절강도가 점점 커짐을 관찰하였다. 하소한 211분말을 성형틀 utter를 이용하여 두께 1mm, 너비 5mm, 길이 10mm의 직사각형 bar 형태로 잘라

서 기판으로 사용하였다.

기판의 밀도가 커질수록 초전도후막의 특성이 좋아지는 경향때문에<sup>[3]</sup> 밀도를 최대한 증가시키려고 시도하였다. 우리가 얻은 211 기판의 밀도는 이론밀도 값의 약 85%로서 1100°C에서 24 시간 2차 하소를 거친 후 약 7ton의 압력으로 성형하고 다시 1100°C에서 소결하여 제작한 것이다. 밀도가 높은 211 기판을 얻기 위해서는 하소한 211을 오랜 시간 곱게 갈아야 하고 또 이 211 분말을 적당한 압력으로 균열이 없도록 성형해야 한다. 경험적으로 볼 때 최종소결 전의 밀도가 이론밀도의 50% 이상이면 좋다. 최종밀도 측정 후 80% 이하의 것은 다시 곱게 갈아 위의 과정을 반복하였다. 본 실험에 쓰여진 기판은 모두 밀도가 이론밀도의 80% 이상인 것을 사용하였고 기판의 표면은 #1000~#1200의 사포(sand paper)로 간 후 CuO 분말을 가지고 다시 연마하였다. 이때 각 과정마다 초음파 세척기를 이용하여 표면을 깨끗히 하였다.

준비된 211 기판 위에 silk screen을 올려 놓고 그 위에 organic binder를 혼합한 35 coating 물질을<sup>[3]</sup> 10 $\mu$ m 정도 두께의 pattern 형태로 printing한 후, 150°C의 온장고에 3시간 이상 넣어 두어 먼저 organic binder의 용매를 날려 버린다. 123 고온초전도체 후막을 형성하기 위해 산소를 흘려 주면서 35 혼합상(BaCuO<sub>2</sub> 와 CuO)의 액상영역인 930°C에서 3시간 소결한 다음 500°C에서 3시간 정도 annealing 하였다.<sup>[3]</sup> 이때 pattern 형태는 organic binder의 점성도에 큰 영향을 받는다.

위와 같이 준비된 시편에 대하여, 소결시간에 따른 구조변화를 XRD로, 소결 후 후막의 단면은 SEM으로 관찰하였고, O 1s, Y 3d, Ba 3d<sub>5/2</sub> 와 Cu 2p<sub>3/2</sub> peak 의 binding energy의 변화는 XPS로 측정하였다. 이때 사용한 기재(VSW model 1126 XPS)의 radiation은 MgK $\alpha$ (1252.6eV)였고, 10<sup>-9</sup> torr의 chamber 내에서 in situ 방법으로 시편의 표면을 깨끗이 한 후 측정하였다.

### 제 3 절 결과 및 논의

35/211 시편을 소결하여 123 초전도 후막을 얻을 수 있는 온도 범위는 고상 영역인 920°C 이하와 123상이 불안정해지는 950°C 이상의 온도를 제외한 35 coating 물질의 액상영역인 920-950°C 사이의 온도이고, 특히 930°C에서 3시간 소결의 경우가 최적의 소결조건임이 이미 밝혀진 바 있다.[3] 930°C 근방에서 소결온도나 소결시간에 따라 초전도 후막의 저항특성이 얼마나 예민하게 달라지는가를 알아보기 위해 소결온도 920, 925, 930°C 그리고 각각 다른 소결시간에 따라 제작된 시편들의 저항을 측정해 본 결과 그림 3-1과 같이 나타났다. 소결 시간은 그림 3-1에 나타난 조건 외에도 더 다양한 시간 변화에 대하여 실험하였으나 경향성을 보는데 충분한 경우만 비교하였고, 또 상대적인 변화추세만을 비교하기 위해 250°C에서의 저항을 동일한 값으로 나타내었다. 대체적으로 소결온도가 낮을수록 onset보다 높은 온도에서는 반도체적인 특성곡선을 보이다가 onset 이하의 온도에서는 tail이 길게 나타나고 더 높은 온도에서의 후막 형성 시간에 비해 오랜 시간을 필요로 하나 반면에 소결시간이 아주 길어질 때는 다시 반도체적인 특성곡선으로 환원되는 것을 확인하였다. 이처럼 소결시간이 길어짐에 따라 특성이 좋지 않은 것은 고온에서 불안정한 123 초전도상의 일부가 상대적으로 안정한 211상으로 분해되기 때문이라 여겨진다. 이와 같은 현상은 920-950°C의 온도구간에서 소결한 모든 시편의 경우에서도 마찬가지로 나타났다. 가장 적절한 소결조건은 이미 본 실험실에서 밝힌 바와 같이[3] 930°C에서 3시간동안 소결하는 것이었고, 이 경우 저항이 zero가 되는 임계온도는  $T_{cz}=88K$ 로서 보통의 고상반응에 의하여 만들어진 123 bulk 초전도체와 유사한 결과를 보여준다.

930 °C에서 3시간 소결하여 얻어진 123 후막의 임계전류밀도  $J_c$ 를 77 K에서 211 기판의 소결온도에 따라 관찰해 보았다. 그림 3-2는 기판의 소결온도

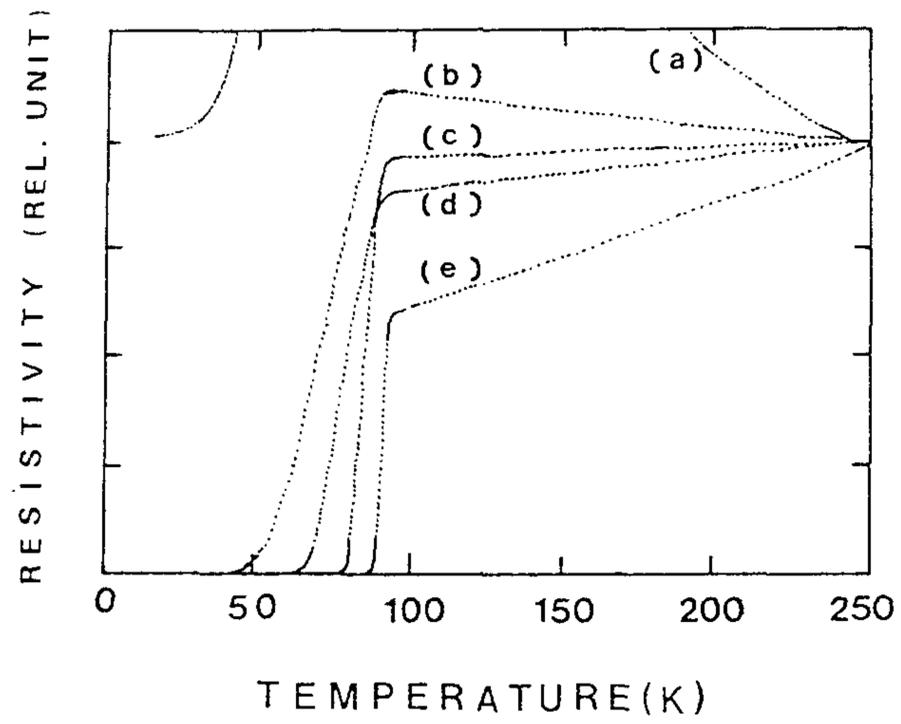


그림 3-1. 35/211의 소결온도, 소결시간에 따른 저항곡선. (a) 920 °C-3 h, (b) 925 °C-3 h, (c) 925 °C-9 h, (d) 920 °C-16 h, (e) 930 °C-3 h.

증가에 따라 기판의 밀도증가 및 임계전류밀도의 증가경향을 나타내 주는데, 소결온도 1050 °C까지의 데이터는 참고문헌 3에서 인용한 값들이며 기판의 밀도증가가  $J_c$  증가에 중요한 요소임을 다시 확인할 수 있었다.

조심스럽게 하소 분쇄 성형 과정을 거친 후 1100°C의 고온에서 24시간 소결할 경우, 기판의 밀도를 85%까지 올릴 수 있었고 후막의  $J_c$ 도 800A/cm<sup>2</sup>까지 증가시킬 수 있을 뿐 아니라 실제로 눈으로 보아도 211 기판이 뻘뻘하며 123 후막도 잘 흡착되어 있음을 알 수 있었다. 이렇게 기판밀도의 증가에 따라  $J_c$ 가 증가하는 것은 액상소결에 의해 형성되는 후막이 점차 치밀한 구조를 가지게 되어 grain간의 연결이 좋아지기 때문이라 생각된다. 형성된 123 후막의 단면사진을 보면 그림 3-3에서와 같이 211 기판 위에 123가 10 $\mu$ m 정도 치밀하게 형성된 것을 관찰할 수 있다.

그림 3-4(A)는 산소 분위기와 소결온도 930°C에서 소결시간 변화에 따른 XRD 결과를 나타낸 것이다. 온도가 930°C에 도달한 후 곧바로 로냉시킨 경우 아직 35 후막물질이 그대로 남아 있어  $2\theta \sim 30^\circ$ 의 BaCuO<sub>2</sub>가 주 peak임을 알 수 있다. 소결시간이 1시간 이상 경과하면 대부분의 BaCuO<sub>2</sub> peak가 사라지고 대신  $2\theta \sim 32^\circ$  부근에 orthorhombic 구조가 나타나기 시작하는데 이것이 123상 (103, 110)이다. 2시간이 지난 시편도 1시간의 경우와 peak의 위치는 거의 변함이 없고 세기만의 차이가 있다. 이들의 저항곡선은 그림 3-4(B)에서 보는 바와 같이 나타나는데, 35/211의 반응은 930°C에서 소결할 경우 1시간 가량 경과부터 123상이 나타나나 grain boundary에 아직 반응하지 않고 남아 있는 BaCuO<sub>2</sub>, CuO에 의하여 grain간의 연결상태가 좋지 않다가 3시간이 경과하면 액상소결이 완료되면서 초전도 특성이 좋아진다.

211 기판과 후막물질 BaCuO<sub>2</sub>, CuO에서의 각 원소별 결합에너지가 경계면에서 123상을 형성해가면서 어떻게 변하는지 살펴 보았다. 표 1에서 볼 수 있듯이 211이나 123에서의 결합에너지는 기존의 자료와<sup>[12]</sup> 일치함을 알 수 있다.

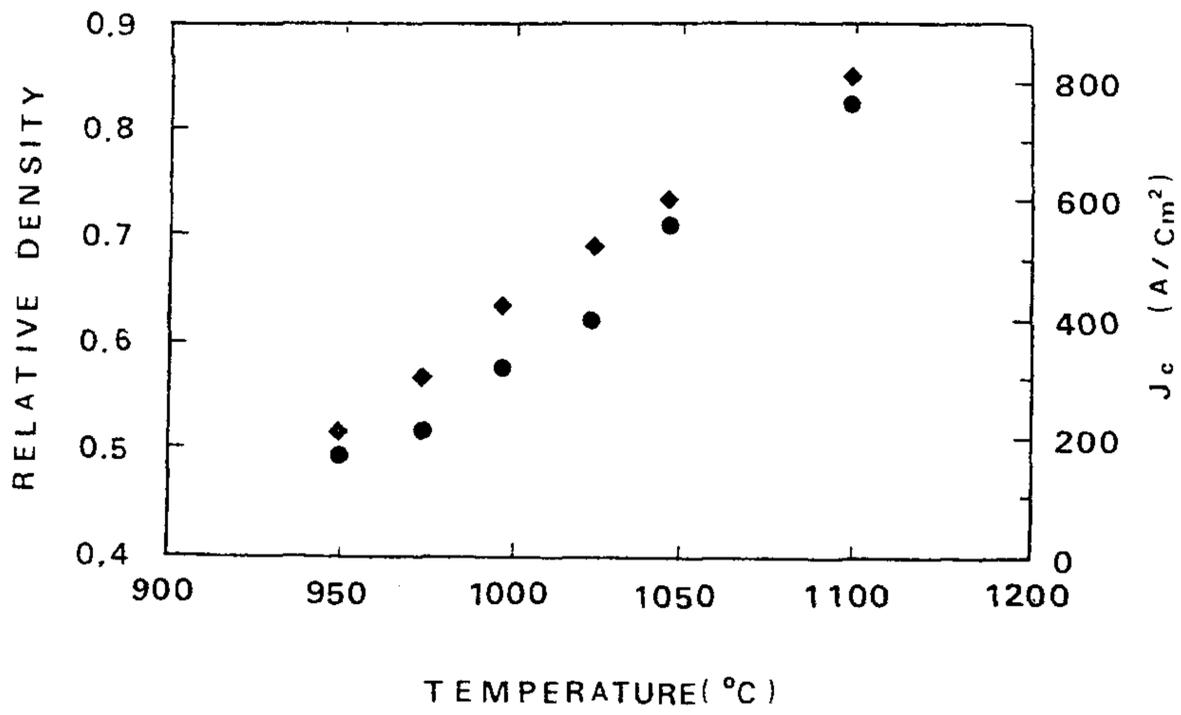
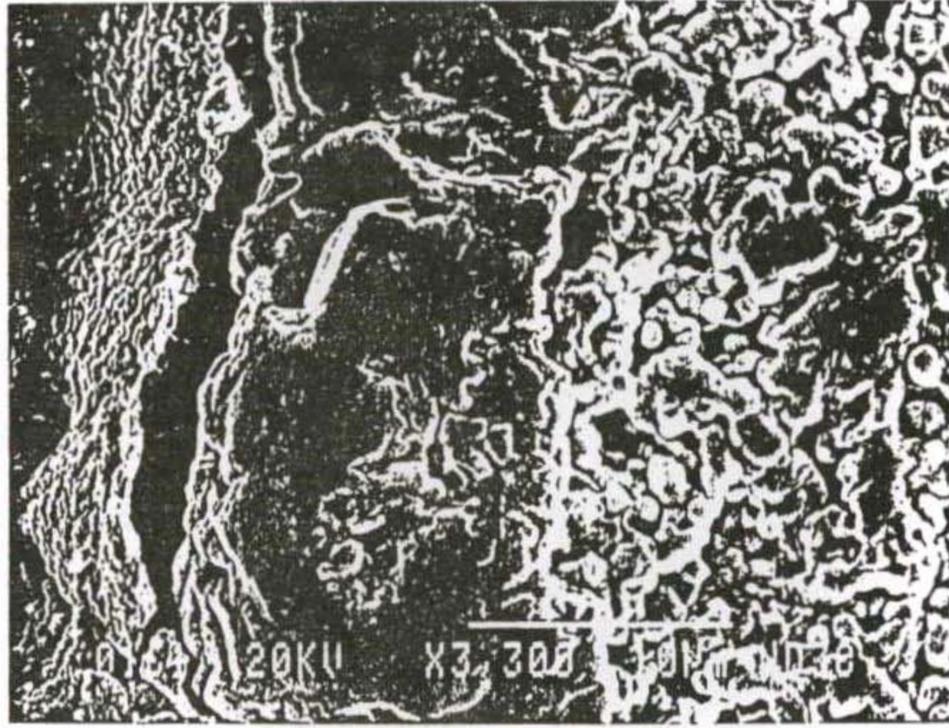


그림 3-2. 소결온도에 따르는 211 기판의 밀도변화(◆)와 각 기판을 이용해 제작된 123 후막의 임계전류밀도변화(●).



|  $Y_1Ba_2Cu_3O_y$  |  $Y_2BaCuO_5$  substrate

그림 3-3. 930 °C에서 3 시간 소결한 35/211 시편의 단면 SEM 사진.

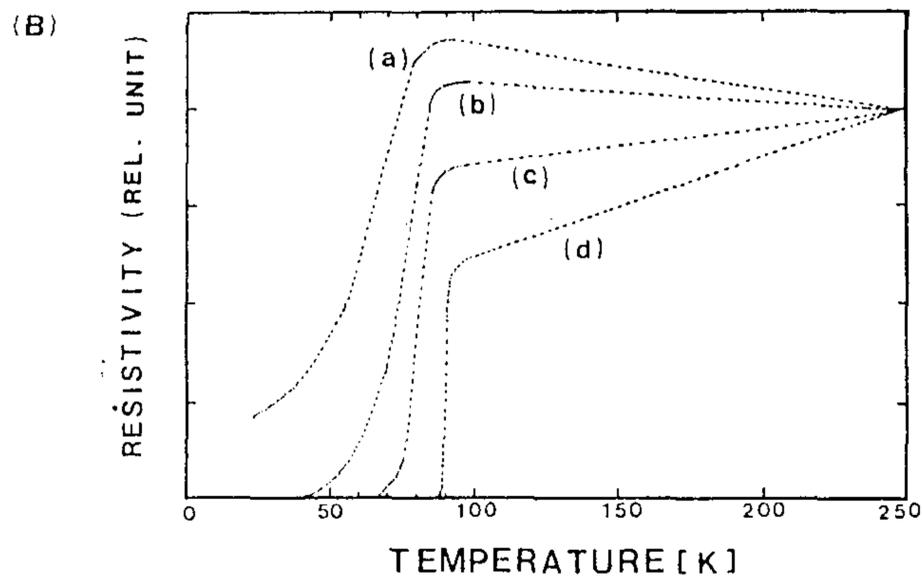
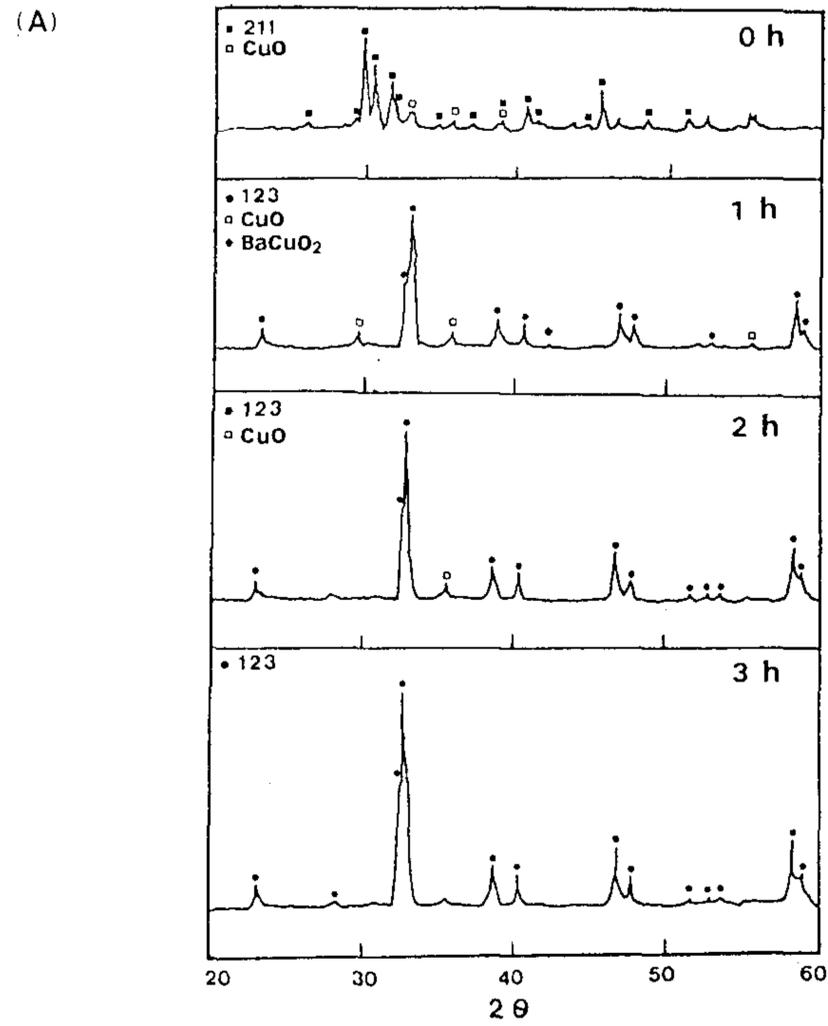


그림 3-4. 930°C에서 소결시간에 따른 35/211의 XRD(A)와 저항곡선(B)

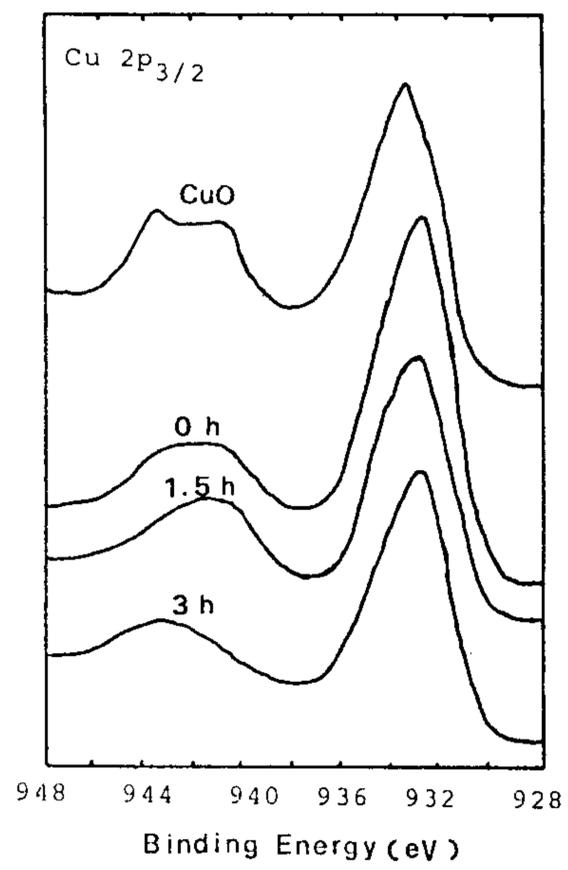
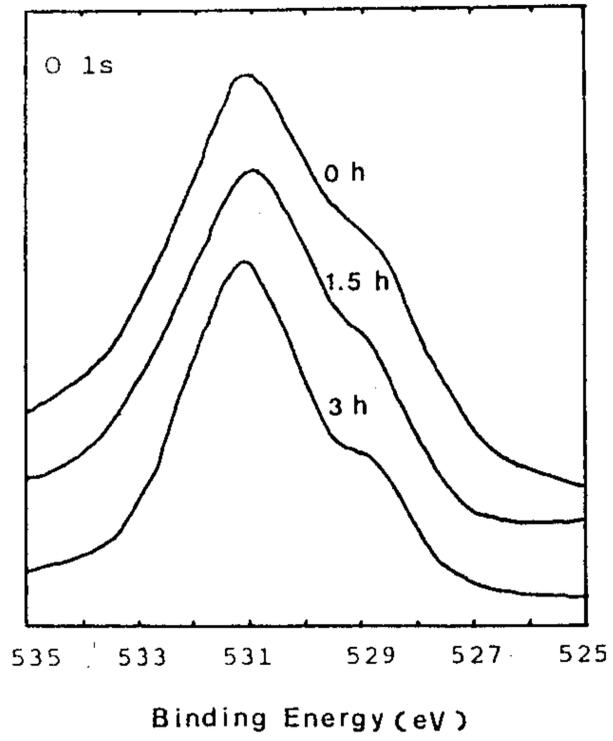
(a) 1h, (b) 2h, (c) 3h, (d) 4h.

그림 3-5(A)는 35/211을 930°C에서 소결할 때 소결시간에 따른 O 1s와 Cu 2p<sub>3/2</sub>의 광전자 스펙트럼 결과이다. 산소의 경우 전체적으로 넓게 퍼져있는데 실제 O 1s peak는 529eV 근처이다. 이처럼 넓게 퍼진 것은 grain boundary에 존재하는 carbonate와 같은 오염물질에 의한 것이라 알려져 있다.[13,14] 그림 3-5(B)는 BaCuO<sub>2</sub>, CuO, 211, 123 상에서의 Ba 3d<sub>5/2</sub>와 Cu 2p<sub>3/2</sub>의 광전자 스펙트럼을 나타낸다. Ba의 경우 BaCuO<sub>2</sub>, 211, 123의 peak들이 거의 비슷한 위치에서 나타나는데 Ba 3d<sub>5/2</sub>의 결합에너지가 BaO(779.8eV)나 BaCO<sub>3</sub>(779.6eV)의 경우와 거의 같은 값으로 나오는 것으로 보아 Ba은 구조적으로 Ba<sup>2+</sup> 자리에 있다고 할 수 있다.

Cu의 경우 잘 알려진 바와 같이[15-20] main peak보다 ~10eV 큰 쪽에 Cu<sup>2+</sup>에 해당하는 satellite peak가 나타남을 확인할 수 있다. 광전자 방출의 final state에서 ligand to metal charge transfer(2p<sup>6</sup>3d<sup>9</sup>→2p<sup>5</sup>3d<sup>10</sup>)에 의한 화학적전이를 고려할때 123 초전도 시편에서의 Cu와 O의 결합상태는 순수한 CuO에 비해 적게 나타남을 알 수 있다. 이는 satellite peak가 Cu<sup>3+</sup>에 의한 것이 아니고 Cu<sup>2+</sup>에 의한 것임을 말한다. 소결시간이 길어짐에 따라 123에서의 Cu 2p<sub>3/2</sub> main peak가 순수한 CuO peak와 비교하여 경우에 비해 조금 낮게 나온 것은 금속과 같은 전도 성질 때문인 것으로 알려져 있는데[20] 여기서도 그 경향을 볼 수 있다.

산화구리를 포함하는 La계, Y계, Bi계 및 Tl계 고온초전도체의 초전도 mechanism을 이해하기 위해서는 각 원자의 전자구조(electronic structure)에 대한 이해가 먼저 필요하다. 특히 각 원소중 초전도 mechanism의 열쇠가 되는 산화구리의 전자구조 상태에 대한 이해는 매우 중요하다. 123 고온초전도체에서도 순수한 CuO의 경우에서와 같이 Cu 2p core-level XPS의 satellite peak가 나타나는데 이는 일반적으로 charge transfer에 의한 것이라고 알려져 있다.[17-20] Cu 2p<sub>3/2</sub>의 두 peak간의 떨어진 거리와 강도비율은 Anderson model

(A)



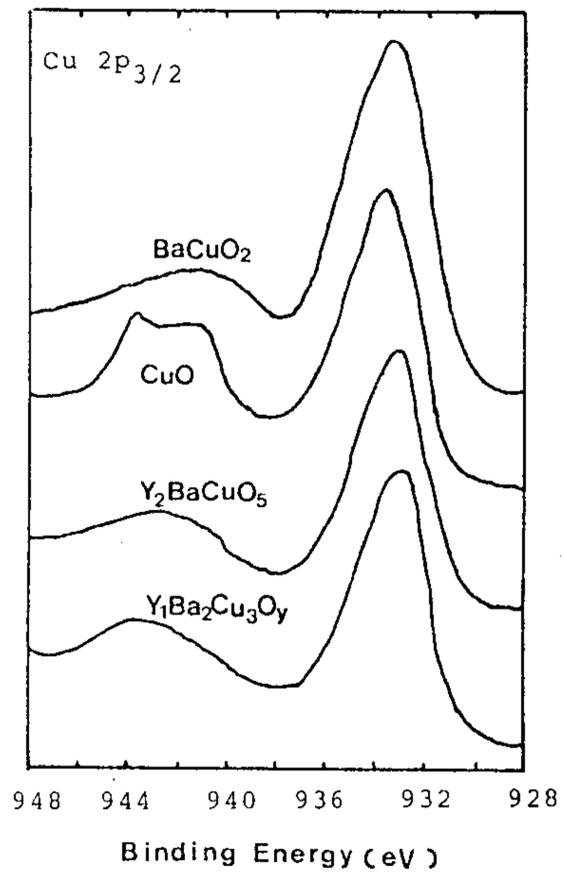
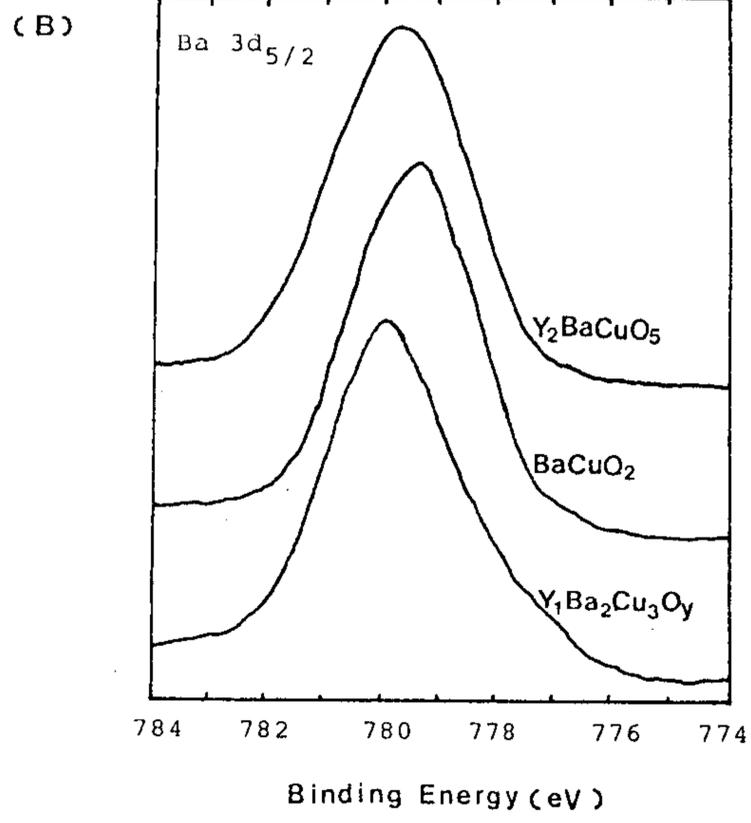


그림 3-5. (A) 930°C에서 35/211의 소결시간에 대한 O 1s, Cu  $2p_{3/2}$ 의 광전자 스펙트럼. (B)  $BaCuO_2$ , CuO, 211, 123 상에서의 Ba  $3d_{5/2}$ , Cu  $2p_{3/2}$  의 광전자 스펙트럼.

표 3-1. XPS 실험으로부터 구한 각 상에서의 원소별 binding energy.

Photoelectron peak	Y <sub>2</sub> BaCuO <sub>5</sub>	BaCuO <sub>2</sub>	CuO	Y <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub>
Y 3d <sub>5/2</sub>	156.1	—	—	156.4
Y 3p <sub>3/2</sub>	299.6	—	—	299.6
Ba 3d <sub>5/2</sub>	779.7	779.5	—	780.0
Cu 2p <sub>3/2</sub>	933.3	933.4	933.6	933.1
O 1s	531.0	529.2	529.5	531.3

표 3-2. 산소분위기, 930°C에서 각각 0, 1.5, 3시간 소결한 시편과 211, BaCuO<sub>2</sub>, CuO 시편에 대한 XPS 실험으로 얻은 Cu 2p<sub>3/2</sub> main peak와 satellite peak 간의 에너지 차( $\delta E$ ) 및 세기비( $I_s/I_m$ ).

	Y <sub>2</sub> BaCuO <sub>5</sub>	BaCuO <sub>2</sub>	CuO	0 h	1.5h	3 h
$\delta E(2p)$	9.0	8.5	8.9	9.5	9.0	9.9
$I_s/I_m$	0.19	0.19	0.45	0.21	0.25	0.34

에 의해 설명될 수 있다. [20, 21]

그림 3-6은 CuO의 2p 광전자방출 전·후의 hybridization 영향에 의한 에너지 상태를 나타낸다( $29\text{Cu} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ ). [20, 21]

광전자 방출 전의 초기상태의 eigenstate는  $3d^9$ 과  $3d^{10}L$  hole의 선형결합 (linear combination)으로 나타낼 수 있다.

$$|\psi_i\rangle = a|3d^9\rangle + b|3d^{10}L\rangle \quad 3-(1)$$

여기서  $3d^{10}L$ 은 산소 2p ligand level에서 전자가 Cu 3d state로 옮겨간 상태이고 L은 ligand hole을 나타낸다. Ligand 2p level과 Cu 3d level 간의 hybridization parameter T와 그리고 두 state간의 에너지 차이  $\Delta$  을 다음과 같이 정의하면

$$T \equiv \langle 3d^9 | H | 3d^{10}L \rangle \quad 3-(2)$$

$$\Delta \equiv \langle 3d^{10}L | H | 3d^{10}L \rangle - \langle 3d^9 | H | 3d^9 \rangle \quad 3-(3)$$

초기상태의 두 에너지 level은 이 두 양으로 나타낼 수 있고, 초기상태의 Hamiltonian은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$H = \begin{bmatrix} E_1 & T \\ T & E_2 \end{bmatrix} \quad 3-(4)$$

여기서  $\langle 3d^9 | H | 3d^9 \rangle = 0$  를 에너지의 기준으로 잡고 hybridization T를 고려하지 않으면 두 에너지 state는

$$E_1 = 0 \quad 3-(5)$$

$$E_2 = \Delta = \langle 3d^{10}L | H | 3d^{10}L \rangle - \langle 3d^9 | H | 3d^9 \rangle = \langle 3d^{10}L | H | 3d^{10}L \rangle \quad 3-(6)$$

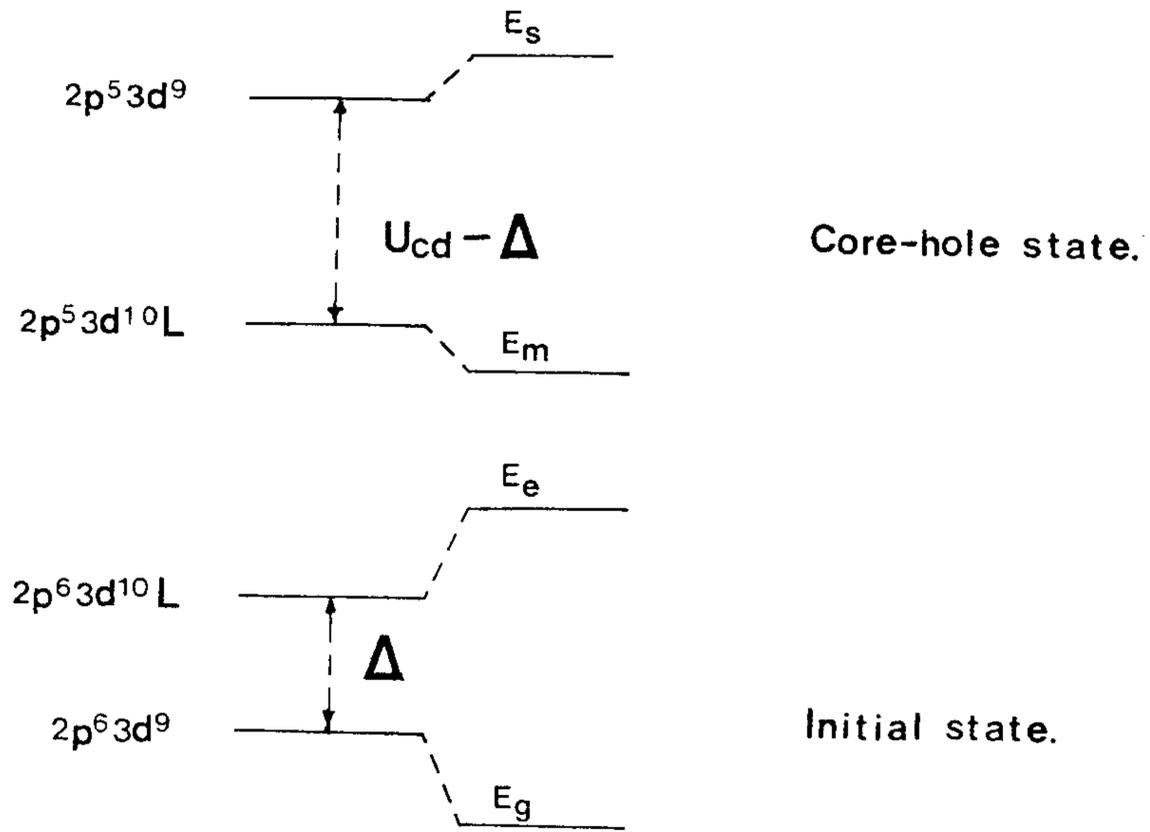


그림 3-6. Cu 2p 광전자방출 전·후에 관한 에너지 상태도. 왼쪽은 hybridization을 고려하지 않은 상태이고 오른쪽은 hybridization을 고려했을 때의 에너지 준위의 변화를 나타냄 [20, 21].

에 넣고 지름 2.5cm, 두께 0.8cm인 원통형으로 만들어 1100°C에서 소결하였다. Hybridization T를 고려하는 경우 식 3-(4)를 diagonalize하여 두 에너지 state와 wavefunction을 구하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 E_{e, g} &= 1/2 \cdot \Delta \pm 1/2 \cdot (\Delta^2 + 4T^2)^{1/2} \\
 |e\rangle &= \sin\theta |d^9\rangle + \cos\theta |d^{10}L\rangle \\
 |g\rangle &= \cos\theta |d^9\rangle - \sin\theta |d^{10}L\rangle \\
 \text{with } \tan(2 \cdot \theta) &= 2 \cdot T/\Delta
 \end{aligned}
 \tag{3-7}$$

여기서  $|e\rangle$ 는 excited state,  $|g\rangle$ 는 ground state 를 나타낸다. 이러한 초기 상태에 photoionization에 의하여 Cu 2p core-hole을 만들면 Cu 3d 와 Cu 2p 간의 electrostatic coulomb 에너지 때문에 Cu 3d state의 에너지가 oxygen 2p level보다 낮아진다. 이렇게 낮아지는 에너지의 양은 Cu 3d와 Cu 2p 간의 coulomb interaction  $U_{cd}$ 로 나타낼 수 있다.

따라서 2p 광전자 방출 후 최종 상태인 core-hole state에서도 위와 유사하게  $2p^5 3d^9$ 과  $2p^5 3d^{10}L$ 의 선형결합으로 기술되며, 두 에너지 level의 차이  $\Delta$ 를 ligand에 hole을 만들고 d state에 electron을 첨가하는 과정의 에너지를 합한 것으로 다음과 같이 기술할 때

$$\Delta = \{ \langle 3d^{10}L | H | 3d^{10}L \rangle - \langle 3d^9L | H | 3d^9L \rangle \} + \{ \langle 3d^9 | H | 3d^9 \rangle - \langle 3d^9L | H | 3d^9L \rangle \}
 \tag{3-8}$$

이 되며, hybridization T를 고려하지 않을 경우 두 에너지 state는

$$E_1 = E_{2p} + \Delta$$

$$E_2 = E_{2p} + U_{cd} \quad 3-(9)$$

가 되고, hybridization T를 고려할 경우 두 에너지 state와 eigenfunction은 다음과 같이 주어진다.

$$\begin{aligned} E_{m,s} &= E_{2p} + 1/2 \cdot U_{cd} + 1/2 \cdot \Delta \pm 1/2 \cdot \{(\Delta - U_{cd})^2 + 4T^2\}^{1/2} \\ |m\rangle &= \cos\phi |2p3d^9\rangle - \sin\phi |2p3d^{10}L\rangle \\ |s\rangle &= \sin\phi |2p3d^9\rangle + \cos\phi |2p3d^{10}L\rangle \\ \text{with } \tan(2 \cdot \phi) &= 2 T / (\Delta - U_{cd}) \end{aligned} \quad 3-(10)$$

여기서 m, s는 각각 main peak와 satellite peak를 의미하며 밑줄 친 2p는 core-hole state를 나타낸다. 이제 식 3-(10)으로부터 main peak와 satellite peak간의 에너지 간격  $\delta E(2p)$ 를 구하면 다음과 같다.

$$\delta E(2p) = E_s - E_m = \sqrt{(\Delta - U_{cd})^2 + 4 \cdot T^2} \quad 3-(11)$$

여기서 sudden approximation을 이용하면 main peak와 satellite peak의 세기의 비(intensity ratio)를 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{I_s}{I_m} &= \frac{\{ \langle g|s \rangle \}^2}{\{ \langle g|m \rangle \}^2} \\ &= \frac{(\cos\theta \cdot \sin\phi - \sin\theta \cdot \cos\phi)^2}{(\cos\theta \cdot \cos\phi + \sin\theta \cdot \sin\phi)^2} \\ &= \tan^2(\phi - \theta) \end{aligned} \quad 3-(12)$$

위의 식들에서 T,  $U_{cd}$ ,  $\Delta$ 는 미지수이고  $I_s$ ,  $I_m$ 과  $\delta E(2p)$ 는 실험적으로 구할

수 있다. 실험에서  $(I_s/I_m)$ ,  $\delta E(2p)$ 를 구할 수 있고 다섯 개의 변수( $\Delta$ ,  $T$ ,  $U_{cd}$ ,  $\theta$ ,  $\phi$ )에 대해 네 개의 식이 있으므로  $\Delta$ ,  $T$ ,  $U_{cd}$ 를 동시에 결정할 수는 없지만 그들간의 관계는 구할 수 있다.  $\Delta$ 를  $T$ 의 함수로 정리하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} & \pm 2 \cdot \arctan (I_s/I_m)^{1/2} \\ & = \arcsin \{ 2 \cdot T / \delta E(2p) \} - \arctan(2 \cdot T / \Delta) \quad 3-(13) \end{aligned}$$

식 3-(13)으로부터  $T$ 값의 변화에 따라  $\Delta$ 값을 알 수 있고 그러면  $U_{cd}$ 는 식 3-(11)로부터 계산될 수 있다.

그림 3-7은 산소 분위기, 930°C에서 각각 0, 1.5, 3시간 소결한 시편과 211, BaCuO<sub>2</sub>, CuO 시편에 대한 XPS 데이터로부터 구한  $(I_s/I_m)$ ,  $\delta E(2p)$  값(표 2)을 이용하여 컴퓨터로  $T$ 에 대해 계산한  $\Delta$ ,  $U_{cd}$  값들을 그린 것이다. 여기서 hybridization parameter  $T$ 가 어떤 값을 가져야 하는지에 대한 법칙은 없으나 두 state 간의 에너지 차  $\Delta$ 의 값이 양의 수가 되기 위해 123의 경우  $T$ 가 2.4보다 커야 함을 알 수 있다. 그리고 그림에서 볼 수 있듯이 123의  $U_{cd}$ 는 0시간과 1.5시간에 비해 거의 일정하게 나타났다.

Shen에[20] 의하면 separation  $\delta E(2p)$ 는  $U_{cd}$ 와 거의 같다고 했는데  $\delta E(2p)$ 가 약 10 eV인 123의 경우  $T$ 의 값이  $\sim 2.4$  이상에서 9~10 사이에 존재한다. 또 소결시간별로 보면  $\Delta$ 이 양의 값이 되는 곳에서 소결시간이 길어짐에 따라 Cu 2p core hole과 3d 전자(electron) 사이의 Coulomb interaction  $U_{cd}$ 가 점점 증가한다. 930°C에서 3시간 소결한 123 시편이 초전도성을 보이는 것으로 미루어 보아 큰  $U_{cd}$ 가 초전도성과 관련이 있지 않나 여겨진다.

211 기판의 경우 고온에서도 안정할 뿐 아니라 전기절연성이 좋고 마이크로파 손실가 적으므로, [22] 35/211으로 양질의 123 초전도막을 만들 경우 fine

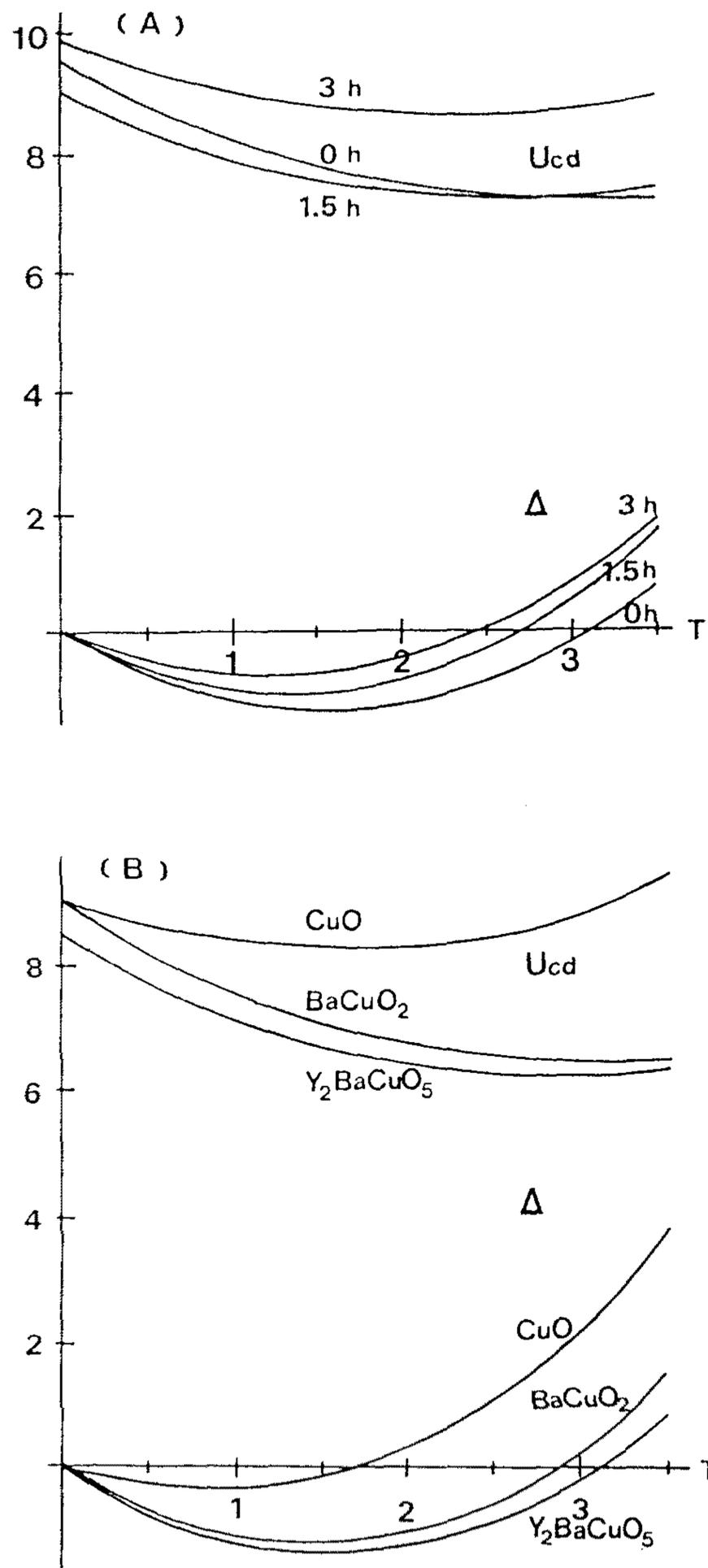


그림 3-7. (A) 930°C에서 소결시간에 따른 35/211의 T와  $\Delta$ ,  $U_{cd}$ 간의 관계  
 (B)  $Y_2BaCuO_5$ ,  $BaCuO_2$ ,  $CuO$ 의 각 물질에 따른 T와  $\Delta$ ,  $U_{cd}$ 간의 관계.

line, Josephson 접합, bolometer 등에 직접 응용이 가능할 것으로 보이며 in-situ 방법으로 제작하고 바로 XPS data를 얻는다면 공기에 의하여 오염되지 않은 보다 정확한 실험결과를 얻을 수 있을 것이다.

#### 참고문헌

- (1) K. Yoshihara, K. Kagata, S. Yokoyama, T. Hiroki, H. Higuma, T. Yamazaki and K. Nakahigashi, J. Jpn. Appl. Phys. 27, L1492(1988).
- (2) K. Tachikawa, N. Sadakata, M. Sugimoto and O. Kohno, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L1501(1988).
- (3) 허섭, 이기진, 박광서, 새물리 30, 186(1990).
- (4) Kiejun Lee, Jaegab Lee and Gwangseo Park, J. Kor. Phys. Soc. 23, 320(1990).
- (5) Kiejun Lee, Jaegab Lee and Gwangseo Park, Jpn. J. Appl. Phys. 29, L1449(1990).
- (6) Kiejun Lee and Gwangseo Park, Appl. Phys. Lett. To appear in Mar. 11 issue(1991).
- (7) W. N. Wang, H. B. Lu, W. J. Lin, P. C. Yao, H. E. Hsu, M. F. Tai and H. C. Ku, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L1502(1988).
- (8) 고재웅, 김해두, 하국현, 임태홍, 정형식, Proceedings of the Tenth Workshop on High  $T_c$  Superconductivity, KSRI, 1989, p.17.
- (9) R. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Angel, C. T. Prewitt, N. L. Ross, H. K. Mao and C. G. Hadjidakos Phys. Rev. B35, 7238(1987).
- (10) C. Michel and B. Raveau, J. of Solid State Chem. 43, 73(1982).

- (11) R. J. Cava, B. Batalog, R. B. Vandover, D. W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Romeika, E. A. Rietman, S. Jahurak and G. P. Sponosa, Phys. Rev. Lett. 58, 980(1988).
- (12) H. Fjellvag, P. Karen, A. Kjekshus and J. K. Grepstad, Solid state Comm. 64, 917(1987).
- (13) D. M. Hill, H. M. Meyer III, J. H. weaver and D. L. Nelson, Appl. Phys. Lett. 53, 1657(1988).
- (14) J. H. Weaver, H. M. Meyer III, T. J. Wagener, D. M. Hill, Y. Gao, D. Peterson, Z. Fisk and A. J. Arko, Phys. Rev. B38, 4668(1988).
- (15) G. Van der Laan, Solid State Comm. 63, 515(1987).
- (16) S. J. Oh, J. W. Allen, I. Lindau and J. C. Mikkelsen, Jr., Phys. Rev. B26, 4845(1982).
- (17) Peter C. Healy, Sverre Myhra and Andrew M. Stewart, Jpn. J. Appl Phys. 26, 1884(1987).
- (18) Hideoihara et al., Jpn. J. Appl. Phys. 26, L460(1987).
- (19) Hiroyuki Watanabe, Koji Ikeda, Hirofumi Miki and Kohtara Ishida, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L783(1988).
- (20) Zhi-xun Shen, J. W. Allen, J. J. Yeh, J. S. Kang, W. Ellis, W. Spicer, I. Linda, M. B. Maphe, Y. D. Dalichaouch, M. S. Torikachili,  
J. Z. Sun and T. H. Geballe, Phys. Rev. B36, 8414(1987).
- (21) G. van der Laan, C. Westra, C. Haas and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B23, 4369(1981).
- (22) Kiejin Lee and Gwangseo Park, Submitted to Solid State Comm.

## 제 4 장 $Y_2BaCuO_5$ 와 $Sr_2Ca_2Cu_4O_y$ Ceramic 기판의 구조특성 및 마이크 로파 손실에 관한 연구

### 제 1 절 연구 배경 및 개요

본 연구에서는 표면확산에 의한 Y계 및 Bi계 및 고온 초전도체 막 제작에서 사용되는  $Y_2BaCuO_5$ (211) 와  $Sr_2Ca_2Cu_4O_y$ (224) 기판의 구조에 대하여 XRD를 이용하여 연구하였다. 위의 기판을 이용하여 Y계 및 Bi계 bridge junction을 직접 제작하여 마이크로파 self-generation 현상 및 mixing process 연구에 있어서, bridge 접합에서 나오는 마이크로파가 기판에서 어느정도 흡수되는가를 상온에서 4.2K 까지 마이크로파 반사방법을 이용하여 측정하였다. 또한 기판의 전기적 특성 즉 부도체적 성질에 관하여 온도를 상온에서 4.2K 까지 변화시키면서 연구하였다.

### 제 2 절 211 및 224 시료 제작 및 특성

211 기판의 제작은  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$  분말을 몰비가 1 : 1: 1 이 되게 평량한 후  $Zr_2O_3$  Ball과 nylon jar를 이용하여 24시간 동안 에틸알콜을 분산매로 이용하여 습식 혼합하였다. 이렇게 ball mill 과정을 거친 분말을 공기중에서 900 °C, 12시간 하소한 후 X-ray 회절 분석을 행하였다. 그림 4-1 은 900 °C 와 1000 °C 에서 12시간 하소한 211 분말의 XRD 결과이다. 이결과는 Michel 등이(1) 계산한 이론값 및 실험값 결과에 일치함을 알 수 있다. 또한 일부 peak 들은 분해되지 않고 남아 있는  $BaCO_3$ 상을 나타내며 소결 온도가 증가할수록 이 peak들은 감소된다. 일반적으로 211상(1)은 넓은 온도영역 (900 °C - 1200

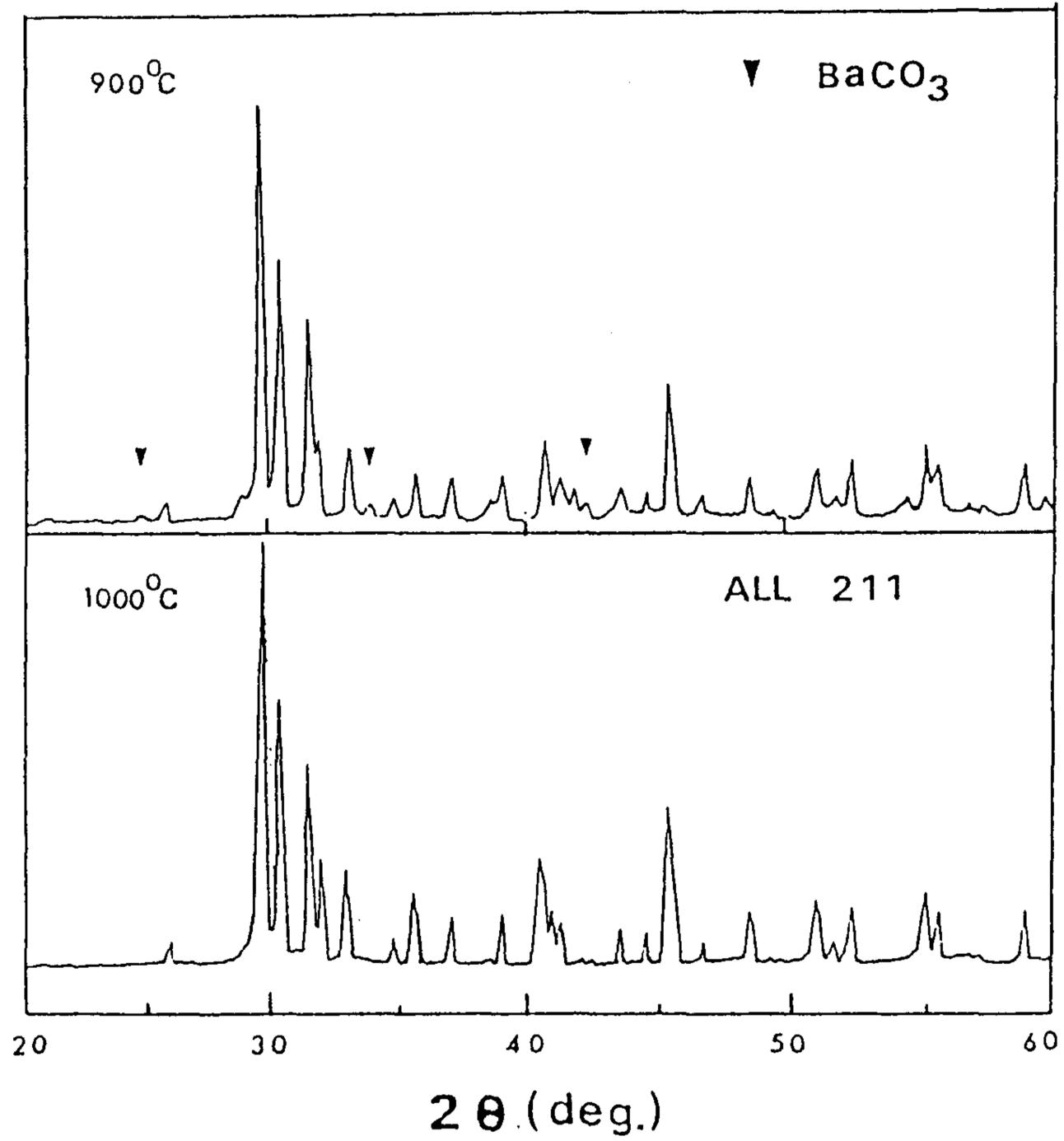


그림 4-1.  $900^{\circ}\text{C}$ 와  $1000^{\circ}\text{C}$ 에서 소결한  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_y$  분말의 X-선 회절 분석.

°C)에서 안정한 상이며 실제로 온도에 따른 XRD분석 결과를 보면 주요 peak 들의 2θ값은 변하지 않고 회절강도의 차이만 있는 것으로 관찰된다. 또한 하소시간에 따르는 XRD결과도 비슷하게 나타나는데 이것은 211상의 넓은 영역에서의 안정성을 나타낸다. 하소를 마친 211 분말을 성형틀을 이용하여 두께 1 mm bulk형태로 만든 다음 950 °C , 970 °C , 990 °C , 1000 °C , 1050 °C , 1100 °C 등 여러가지 온도에서 소결하였다. 이렇게 만든 211 bulk를 diamond cutter를 이용하여 너비 2 mm, 길이 10 mm 의 직사각형 bar의 형태로 잘라서 기판으로 사용하였다. 제작된 기판의 실험 밀도값을 측정한 결과 기판의 소결 온도가 증가할수록 밀도값은 증가하는 것을 관측하였다. 1100 °C에서 소결한 211 기판의 실험실 밀도는 이론 밀도값 (6.22 g/cm<sup>2</sup>)의 약 85 %를 얻을 수 있었다. 224 기판 제작은 SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CuO분말을 몰비가 2 : 2 : 4 되게 평량한 후 211 제작 방법과 동일하게 ball mill하였다. 그리고 900 °C에서 24시간 두번 하소한 후, 950 °C에서 24시간 pellet형태로 최종적으로 소결하였다. 이때 224 기판의 실험치 밀도값은 이론 밀도값(4.7 g/cm<sup>2</sup>)의 약 93 % 를 얻을 수 있었다.

일반적으로 224상은 합성하기가 매우 어려운 상으로 알려져 있다. 224의 몰비로 혼합 후 생성된 main phase Sr<sub>0.16</sub>Ca<sub>0.84</sub>CuO<sub>2</sub>상과 약간의 SrCuO<sub>2</sub>, Ca<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>, CuO상들을 생성한다. Main phase는 SrCuO<sub>2</sub>상이 모체를 이루고 Ca<sup>2+</sup>이 Sr<sup>2+</sup>와 부분적으로 치환되는 형태(Sr<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>)CuO<sub>2</sub> 조성식을 갖는다. (2.3) 이때 x값은 작은 범위 x = 0.15 +0.02 인 범위에서만 존재한다. 위의 구조적 특징은 Cu-O layer사이에 Sr와 Ca이 끼어들어 층을 이루고 있어 T1계와 Bi계의 근본이 되는 구조를 이룬다. 이때 T1과 Bi층이 생성되어 형성할 수 있는 화학 조성식은 (T1, Bi)<sub>2</sub>(Ba, Sr)<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>4+2n</sub>을 이룬다. 그림 4-2 는 밀도 93 %의 Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>y</sub>상의 x선 회절 실험 결과이다. Sr<sub>0.16</sub>Ca<sub>0.84</sub>CuO<sub>2</sub>상의 주된 상과 약간의 SrCuO<sub>2</sub>와 CuO상이 혼합된 상을 이루고 있음을 알 수 있다.

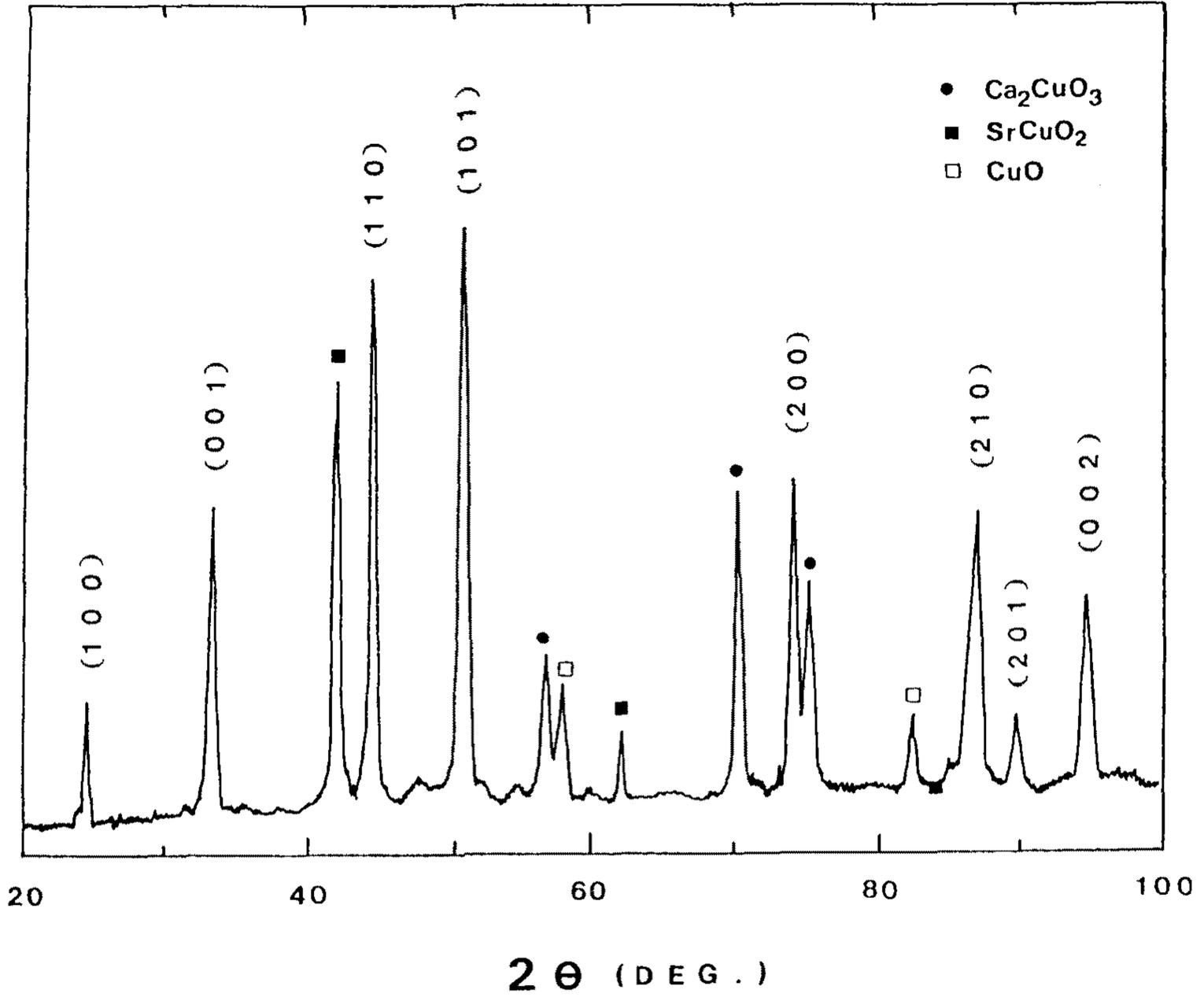
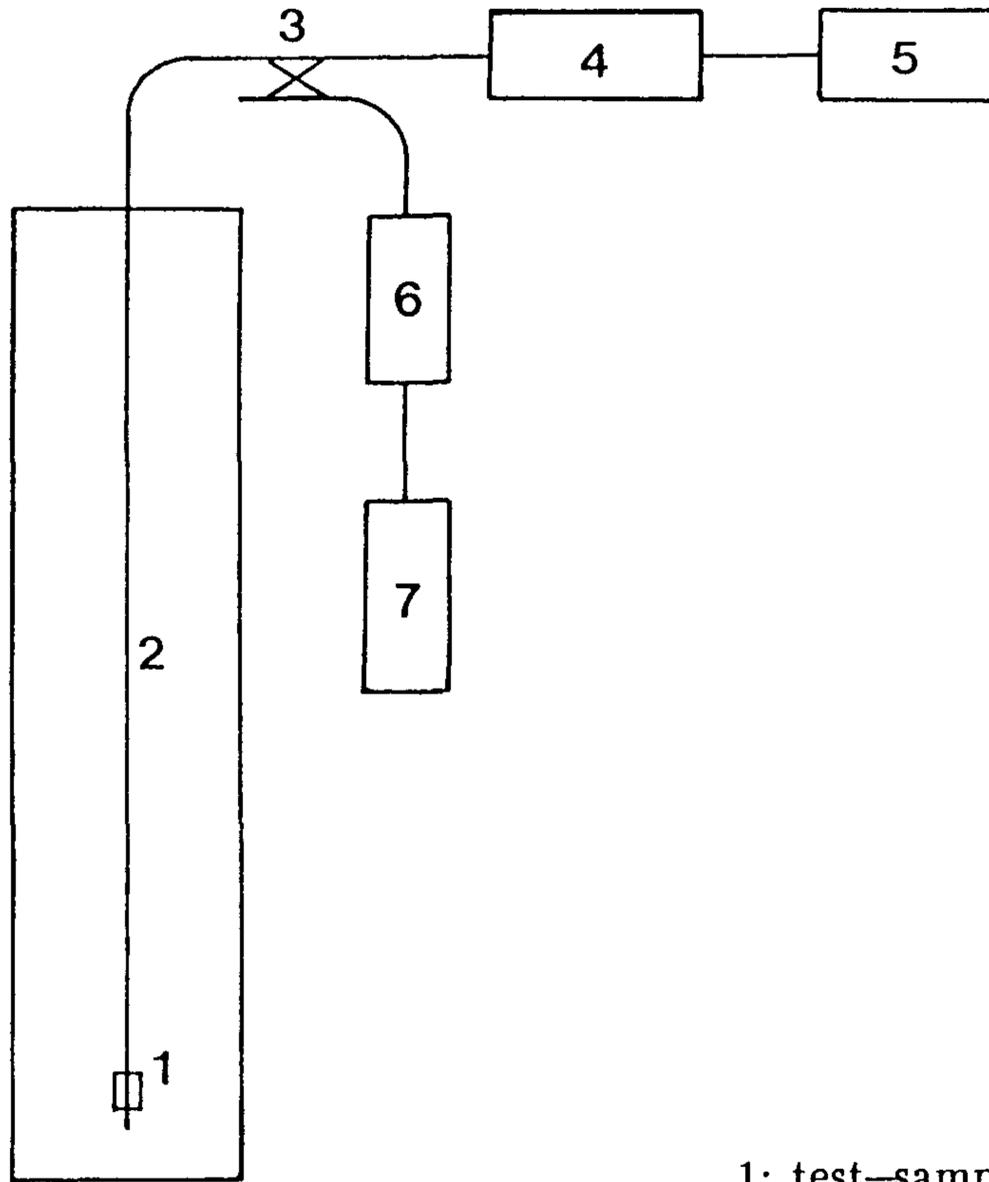


그림 4-2. 이론밀도의 93 %를 가지는  $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ 기판의 X-선 회절 분석.

### 제 3 절 마이크로파 손실 실험방법 및 결과

마이크로파 손실 측정 장치를 그림 4-3 에 나타내었다. 시편( $1 \times 1.5 \times 9 \text{ mm}^3$ )을 후면에서의 반사파에 대한 영향을 줄이기 위해 조절할 수 있는  $\lambda/4$  도파관을 설치한 단면적이  $11 \times 1 \text{ mm}^2$ 인 K-band 영역의 도파관 끝에 위치하였다. 또한 상온에서 저온으로 온도를 내리는 동안 공기에 의한 마이크로파 손실을 최소화하기 위해 도파관의 공기를 제거하고 He gas로 채워 넣었다. 마이크로파 source로서는 출력이  $T = 19500 \text{ K}$ 인 K-band영역의 잡음 발생기(7)를 사용하였다. 잡음 발생기에서 나오는 신호를 정밀한 attenuator(6)와 coupler(3)을 통해 sample에 직접 반사시켰다. 시료 표면에서 반사된 신호는 bandwidth 적분시간  $\tau = 1 \text{ 초}$ ,  $\Delta F = 60 \text{ MHz}$ , 감도  $\delta T \approx 0.2 \text{ K}$ , 주파수  $f = 23 \text{ GHz}$ 의 마이크로파 수신기(3)로서 반사파의 신호 크기를 X-Y recorder(5)로서 측정하였다. 이때 사용한 편광 감쇄기(polarized attenuator)는 매우 정밀한 것으로  $\Delta a = \pm 0.0025 \text{ dB}$ 를 사용하였다. 이때 211과 224기판의 마이크로파 손실의 상대적인 값을 얻기 위해서 비교 물질로서 마이크로파 손실이 적어 도파관의 내부 coating물질로 사용되는 indium을 사용하였다. 그림 4-4는 211의 온도에 따르는 마이크로파 손실에 대한 결과이다. 상온에서는  $0.2 \text{ dB}$ 이나  $77 \text{ K}$ 에서는  $0.05 \text{ dB}$ 로서 금속 indium과 같은 마이크로파 손실값을 가진다. 211 기판의 부도체적 특성은 상온에서 비저항  $8 \times 10^7 \Omega\text{-cm}$ 를 보였으며 온도가 감소할수록 급격한 반도체적인 특성을 따르면서 액체질소 온도에서는 부도체적인 성질을 보였다. 그림 4-5 는 224의 온도에 따르는 마이크로파 손실에 대한 결과이다. 상온에서는 211보다 큰  $1.1 \text{ dB}$ 의 마이크로파손실을 보이다 온도가 감소할수록 감소하여  $77 \text{ K}$ 에서  $0.1 \text{ dB}$ 로서  $77 \text{ K}$ 에서 indium과 유사한 손실을 보였다. 224기판의 비저항특성은  $77 \text{ K}$ 에서  $4 \times 10^7 \Omega\text{-cm}$ 을 나타내었으며 액체헬륨온도에서는 부도체적인 성질을 보였다.

211기판과 224기판은 Y계와 Bi 초전도 물질의 일부분을 이루는 물질로서,



1: test-sample, 2: waveguide, 3: directional coupler, 4: microwave receiver, 5: X-Y recorder, 6: precision attenuator, 7: K-band noise generator).

그림 4-3. 마이크로파 손실 실험 장치

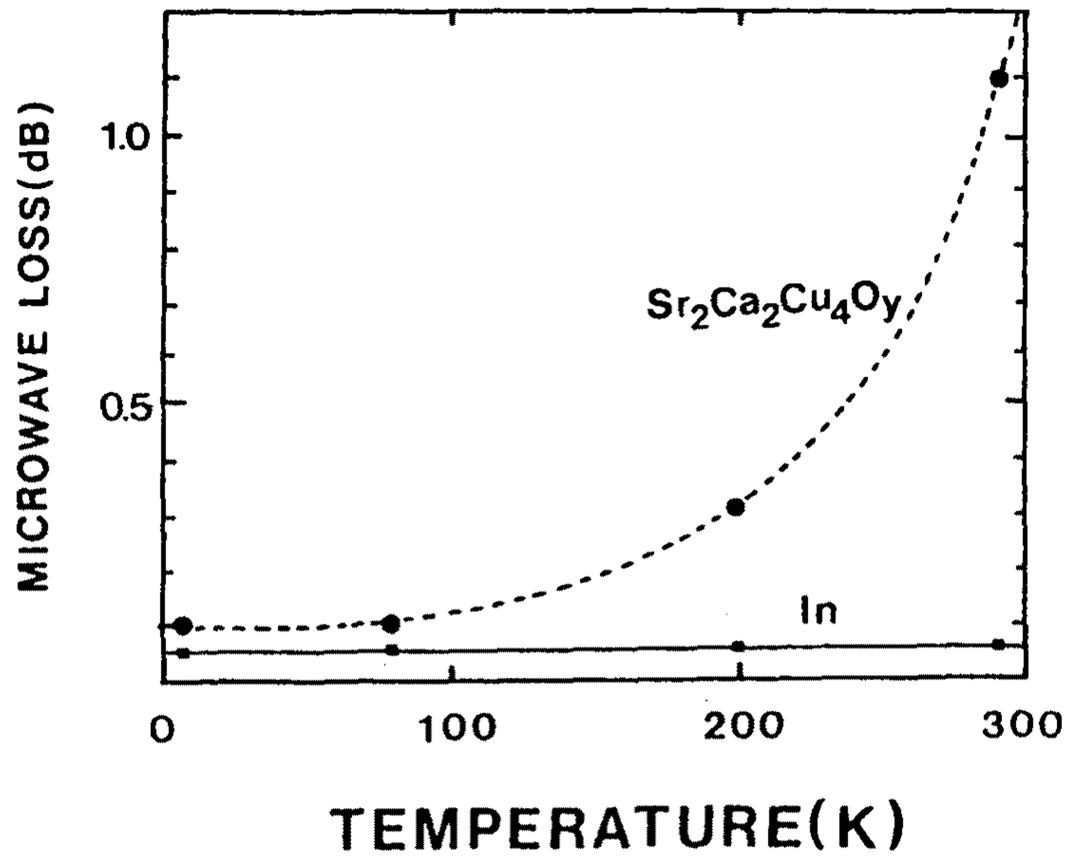


그림 4-5.  $Sr_2Ca_2Cu_4O_y$ 기판의 온도에 따른 마이크로파 손실 측정 결과

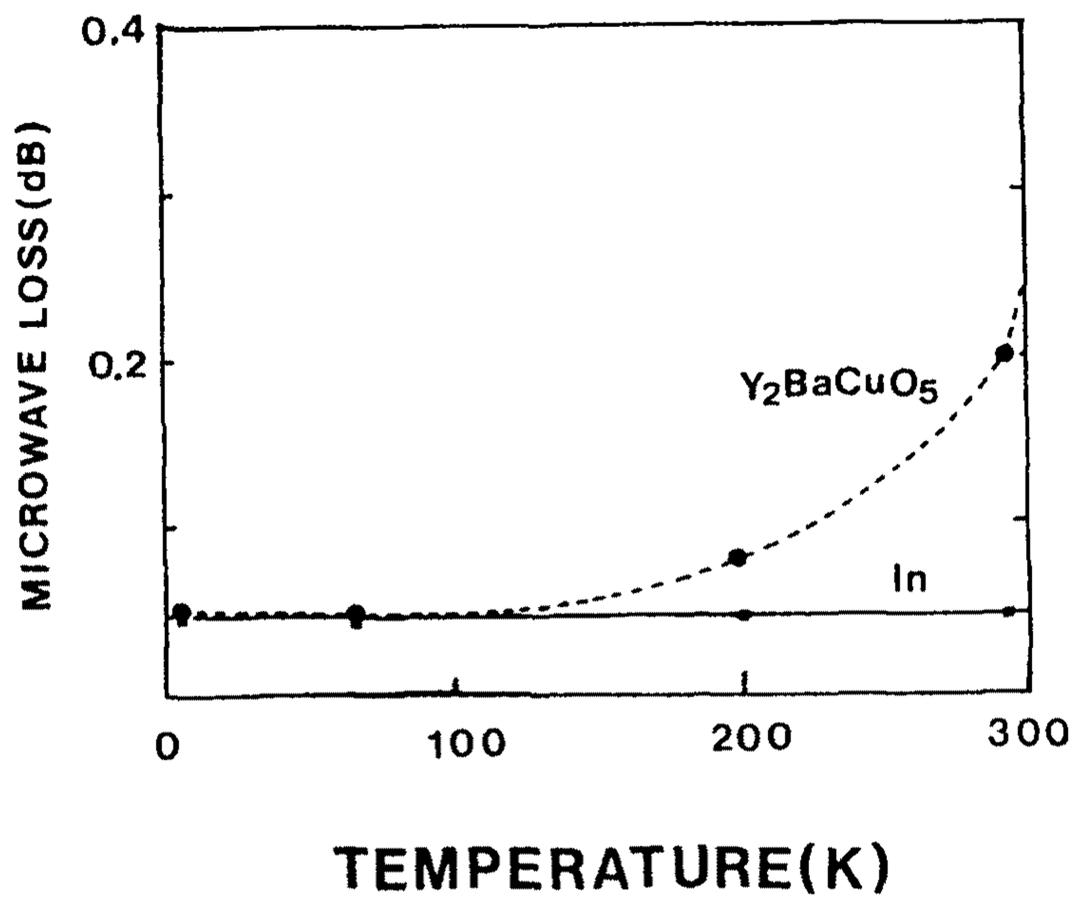


그림 4-4. Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>기판의 온도에 따른 마이크로파 손실 측정 결과

211기판은 보통의  $A_2BaCuO_5$  ( $A=Y, Sm, Eu, \dots$ )로 표현되는 구조를 가지며, 224기판은 주된상이  $Sr_{0.16}Ca_{6.04}CuO_2$ 로 Bi계와 Tl계의 모태가 되는 Cu-O 층과 Sr과 Ca가 층사이에 끼어든 구조임을 XRD를 통하여 알아내었다. 또한 211과 224기판이 임계온도 이하인 77 K이하에서 마이크로파 손실이 금속 indium과 비슷한 값을 가지면서 동시에 비저항 특성 역시 77 K에서 부도체적 성질을 가진다는 사실은 211과 224기판이 직접 마이크로파 기기와 실험에 사용되는 기판으로 응용될 수 있음을 시사해 주고 있다.

#### 참고문헌

- (1) C. Michel and R. Raveau, J. Solid State Chem., 43, 73(1982).
- (2) R. S. Roth, C. J. Rawn, J. J. Ritter and B. P. Burton, J. Am. Ceram. soc. 72, 1545(1989).
- (3) T. Siegrist, S. M. Zahurak, D. W. Murphy and R. S. Roth, Nature. 334, 231(1988).

## 제 5 장 Low $T_c$ Nb-Si-Nb Edge Junction의 Josephson 효과 및 Microwave 특성 연구

### 제 1절 연구배경 및 개요

ac와 dc Josephson 효과를 이용한 초전도 전자공학 소자의 개발에 많은 사람들이 오래전부터 흥미를 갖고 있었다. (1-4) 강한 비선형성을 보이는 접합의 dc 전류-전압(I-V) 특성에 나타난 마이크로파 방출의 효과가 처음 관측된 이후(5), 초전도 접점에 의한 Josephson 접합(6)에 의해 형성된 마이크로파 방출(7,8), 마이크로파 harmonic 방출(9) ; 라디오파(7,10) 및 마이크로파 영역(10) 그리고 원적외선 영역(12)의 감지장치와 같은 많은 수의 고주파 효과가 밝혀졌다. 많은 연구가들이 저잡음 마이크로파 수신기, 진동수 변조 진동자, 저잡음 마이크로파 증폭기, 혼합기등과 같은 고감도 마이크로파 장치를 만들기 위해 노력하고 있다. (12-15) 초전도체-반도체-초전도체 접합의 성질은 forbidden band, Fermi 준위, Schottky 장벽 높이, 불순물 농도와 같은 반도체의 band구조에 크게 좌우된다. 꺾인 면이 매우 날카로운 Nb-Si-Nb edge 접합은 실제 응용에 있어 가장 유망한 형태의 Josephson 접합의 하나이다. 중간층이 산화되지 않은 비정질 실리콘인 Nb-Si-Nb edge 접합은 nonhysteretic I-V 특성을 갖고 normal상태의 저항  $R_n$ 이  $100\Omega$ 보다 작을때 특성전압  $V_c$ 는 1 mV이상의 큰 값을 가진다. 따라서 작은 전기용량값을 요하는 양자간섭장치(SQUID), 마이크로파 그리고 digital 소자 등에 응용이 가능하다. 특히 고주파 혼합기로의 응용을 위해 만들어진 작은 전기용량의 Josephson 접합은 접합에 걸린 전기적 포텐셜의 변화에 민감하다. Nb-Si-Nb 접합은 edge 접합이나 이를 병렬 및 직렬로 연결한 시료 외부 마이크로파 수신기와 임피던스 일치가 되면 마이크로파 이상영역 까지도 응용이 가능

하다. 이 연구에서는 저잡음 마이크로파 전자기기인 수신기, 혼합기 및 증폭기  
로의 직접 응용에 앞서 단일 Nb-Si-Nb edge 접합의 실험결과를 소개하였다. 측  
정에는 weak link 연구에 가장 적절한 방법인 고감도 마이크로파 수신기를 사  
용하였다.

## 제 2절 실험방법

초전도체 사이의 부도체가 비정질 실리콘인 Nb 를 기저로한 edge 접합을 dc  
magnetron sputtering 방법으로 제작하였다. Silicon 기판에 준비된 Nb-Si-Nb  
접합의 도식적인 그림이 그림 5-1에 나와 있다. 맨 밑의 Nb 전극(두께 = 250  
nm)은 맨위의 Nb 층 및 기판과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(두께 = 300 nm)에 의해 절연되어 있다.  
기판과 70° 정도의 edge 각도를 가지는 맨밑의 Nb전극은 두께 3-15 nm의 실리콘  
층에 의해 초전도 Nb층(두께 = 250 nm)과 분리되어 있다. 접합의 모양은 적당히  
작은 계단모양으로 구성하였다. 이때 계단의 높이는  $h' \ll \lambda_w/16$  식을 이용하  
여 나비 넥타이 구조로 만들었다. 여기서  $h'$ 는 작은 계단의 높이이고  $\lambda_w$ 는  
마이크로파에 대해 임피던스가 가장 잘 일치되는 도파관의 특성파장이다. 초전  
도체 사이 부도체층을 이루는 실리콘층의 면적은 0.2-1  $\mu\text{m}^2$  로서 전기용량은  
10 fF의 충분히 작은 값을 가지고 정상상태의 저항값  $R_n$ 이 100 $\Omega$  정도인 높은  
값을 가진다. 실험 장치의 개략적인 도식은 그림 5-2와 같다. Nb-Si-Nb  
Josephson 접합 시편은 K-band 도파관(11 $\times$ 1 mm<sup>2</sup>)의 끝 부분의 시편 지지대에  
놓고 길이를 조절할수 있는 장치로  $\lambda/4$ 의 거리에 위치시켰다. 이는 시편 후면  
으로 방사되는 마이크로파에 의한 반사를 막기 위해서이다. 여기서  $\lambda$ 는 마이  
크로파의 파장이다. 접합에서 방출되는 마이크로파 power는 band 폭  $\Delta f = 300$   
MHz 의  $f = 18 - 22$  GHz 에서 적분시간이  $\tau = 1$  초이고  $\delta T \cong 0.1$  K의 정확도에  
서 변조가능 수신기로 측정하였다. 그리고  $f = 36 - 41$  GHz 에서는  $\tau = 1$  초,

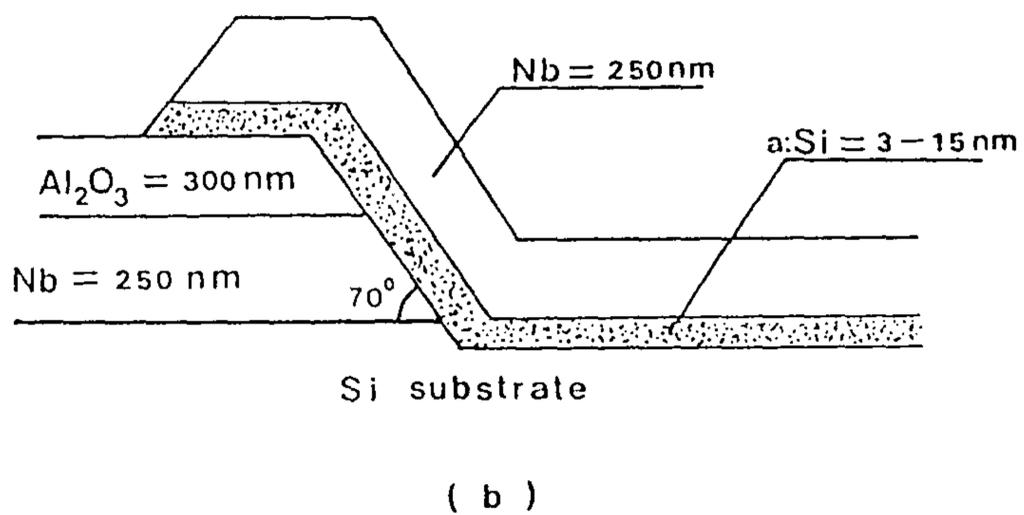
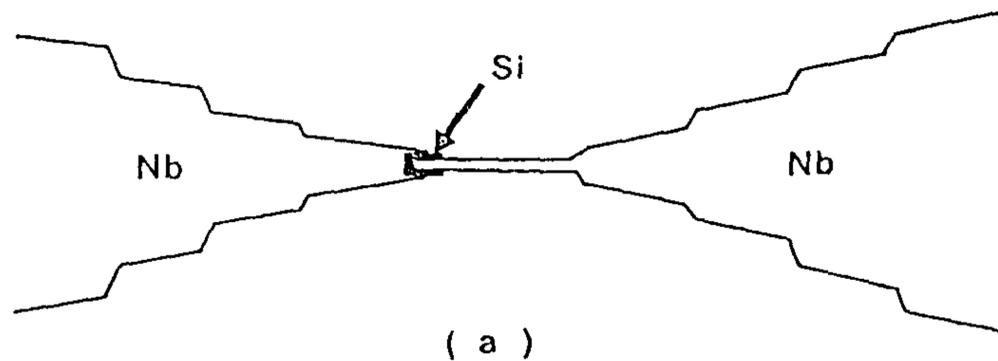
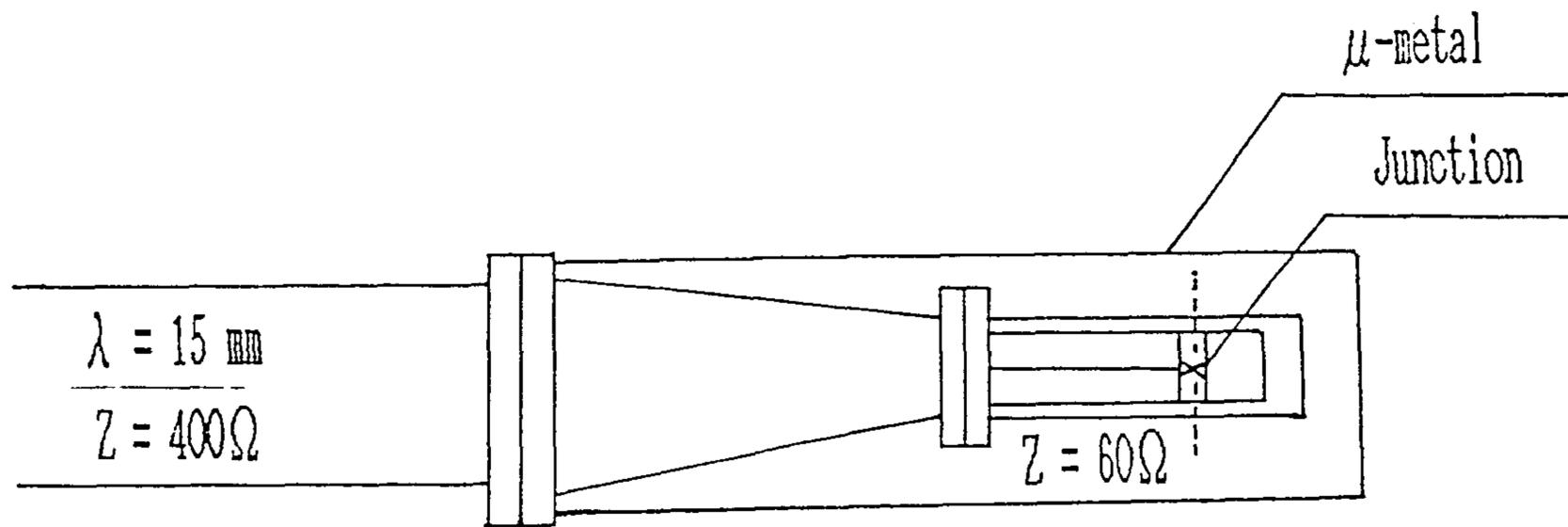
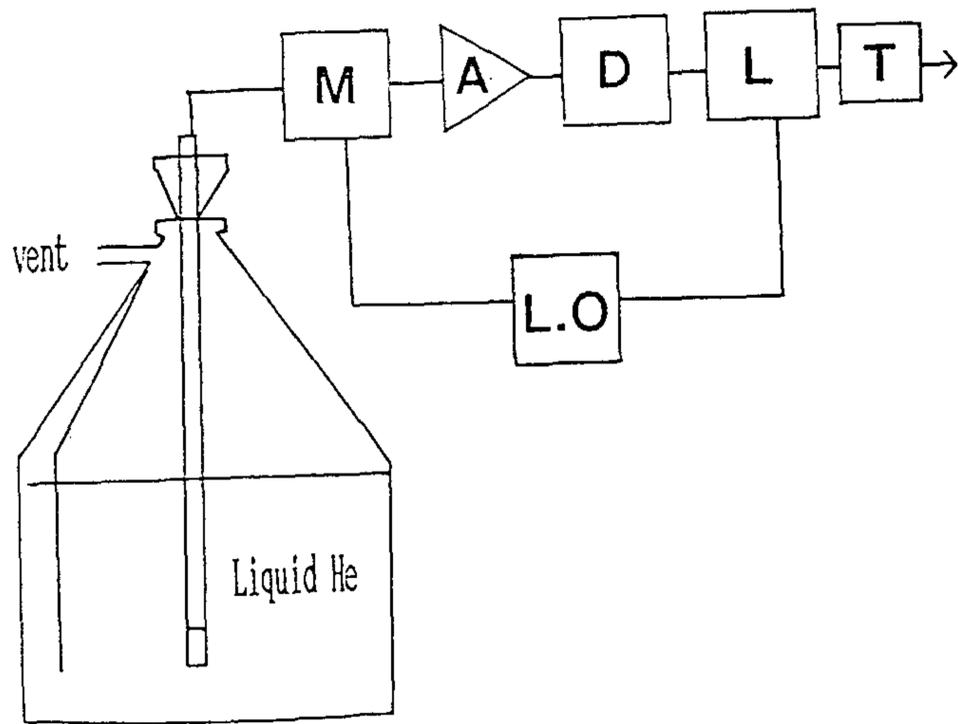


FIGURE CAPTIONS

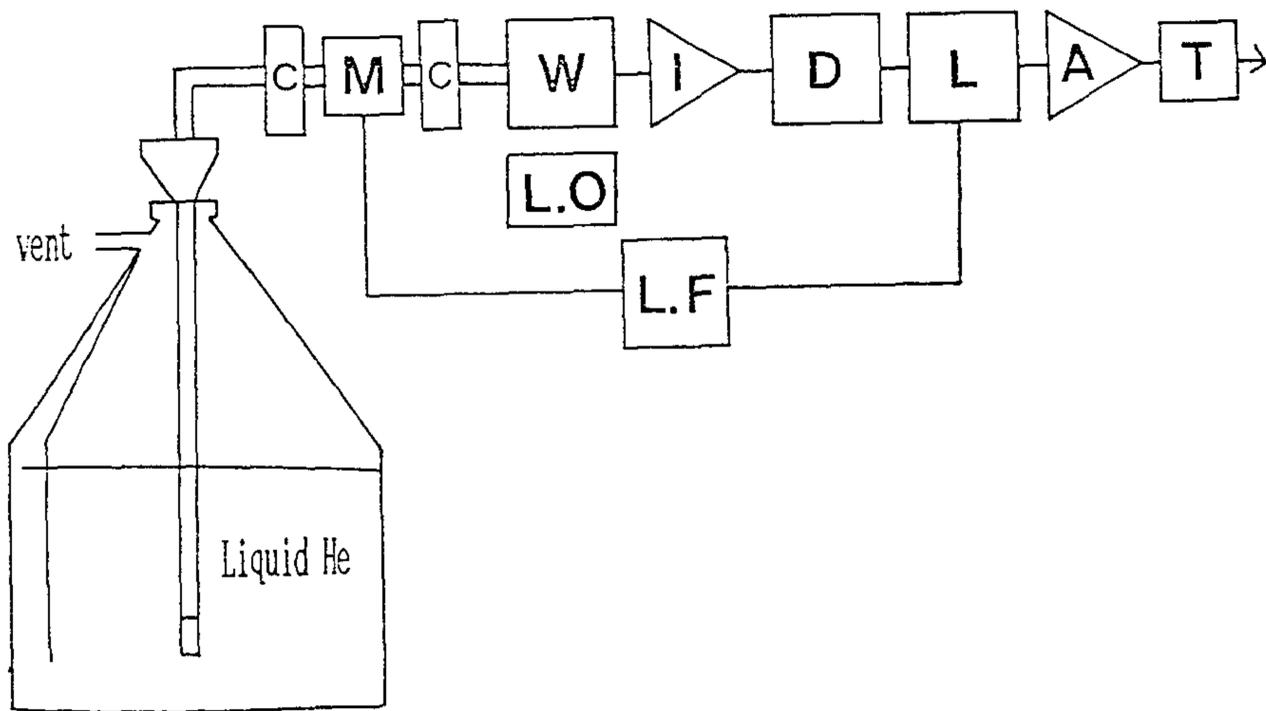
Fig. 5-1. Structure of a Nb-Si-Nb edge-junction : (a) top view and (b) cross sectional view.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5-2. Schematic of the experimental apparatus of the radiometric receivers : (a) waveguide and (b) coaxial cable microwavesystem, and (c) detailed parts of the waveguide with a sample holder( M : modulator, A : amplifier, D : detector, L : lock-in filter, L.O. : local oscillator, T : integrator, C : circulator, M : modulator, W : wide-band balanced mixer, I : intermediate-frequency amplifier, and L.F. : local frequency generator

$\Delta f = 1600$  MHz를 사용하였다. coaxial cable의 고주파 수신장치에서 접합의 한 쪽 끝은 축전기를 통해 연결되고, 다른쪽 끝은  $f = 1.7$ GHz이고  $\Delta f = 36$  MHz,  $\delta T \cong 0.02$  K 인 고주파 수신기와 연결되어 있다. I-V 특성곡선은 일반적인 4 단자법을 이용하여  $T = 4.2$  K 에서 측정되었다. 접합에 단자로 사용한 금선은 아크용접(arc-weld)방법으로 연결되었고 외부 자기장은  $\mu$ -metal로 차폐시켰다.

### 제 3절 결과 및 논의

Josephson 효과는 양자 역학적 초전도 현상의 하나로서 두 초전도체사이의 weaklink를 통하여 인가한 전압(V)에 의존하지 않고 위상차에 의해 초전류 (supercurrent:  $I_s$ )가 발생하는 현상이다.

이때 두 위상차는

$$\phi = \psi_2 - \psi_1 \quad 5-(1)$$

이다.  $\psi_1$ 과  $\psi_2$ 는 초전도체의 order parameter( $\Delta$ )의 위상들이다. 또한 order parameter는 다음과 같다.

$$\Delta_{12} = |\Delta_{12}| \exp(i\psi_{12}) \quad 5-(2)$$

이때 두 초전도체 사이의 초전류는 임계전류( $I_c$ ) 혹은 초전류의 진폭을 포함 하는 다음과 같은 식으로 나타난다.

$$I_s = I_c \sin\phi \quad 5-(3)$$

위상차와 인가한 전압 사이의 관계식은

$$d\phi/dt = 2eV/\hbar \quad 5-(4)$$

이다. 5-(3) 식과 5-(4)식은 Josephson효과를 정량적으로 기술하는 기본적인 식이다.<sup>(17)</sup> 초전류와 임계전류를 포함한 5-(3)식은 근사적인 식으로서 많은 물리적 조건에 의존하지만, 5-(4)식은 양자역학적 관점에서 이끌어진 식으로 실험적 사실과 정확히 일치한다. Josephson weak link에서의 위상차  $\phi$ 에 의존하는

전기적인 현상으로 평형(stationary, dc)과 비평형(nonstationary, ac)효과가 있다.

dc Josephson 효과에서는 위상차( $\phi$ )가 일정하다면 식 5-(4)로부터 접합사이의 전압이 zero가 됨을 알 수 있다. 또한 식 5-(3)으로부터 초전류가 접합사이를 흐를 것이다. 이러한 전류는 임계전류보다 작은 값을 갖어야 되며 일정한 값을 가질 것이다.

$$V=0, \phi(t)=\text{const}, I=I_s(\phi), |I|\leq I_c \quad 5-(5)$$

Josephson ac 효과는 시간에 따라 위상의 변화가 발생할 때 나타나는 현상으로서, 전압  $V$ 의 dc요소  $V$ 를 인가할때 Josephson 진동이 발생하는 효과이다. 이 경우 시간 변화에 대한 위상차  $\phi$ 는 전압  $V$ 와 선형적 증가를 이룬다.

$$\omega_v = d\phi/dt = 2eV/\hbar$$

$$f_v = \omega_v/2\pi = 2eV/h \quad 5-(6)$$

따라서 초전류는 전압  $V$ 에 비례하는 주파수  $\omega_v$ 로서 진동한다. 주파수와 전압과의 비례상수는  $f_v/V = 483 \text{ MHz}/\mu\text{V}$ 이다.

기존의 이론에 근거한 tunnel junction의 일반식은 아래의 두 사실에 근거하고 있다.

첫째, 초전도체 사이의 에너지 장벽 즉 부도체 층의 두께는  $10^{-7}\text{cm}$  정도로서 초전도체의 특성길이, 특히 평균자유행로(mean free path)와 비교할 때 무시할 만한 길이를 갖는다. 이는 장벽의 성질이 장벽내부의 초전도 변수들의 좌표의 존성을 도입하지 않고도 설명될 수 있다는 것을 의미한다.

둘째, 장벽 투과계수  $T$ 가 대개의 경우에 매우 작아서 접합을 통과하는 전류값 (약  $1 - 10^2 \text{ A/cm}^2$ )은 초전도체의 임계전류 값(약  $10^5 - 10^7 \text{ A/cm}^2$ )에 비해 대단히작다. 이러한 성질은 접합의 특성을  $T \ll 1$ 인 경우의 섭동이론을 써서 계산할 수 있게 해준다. 즉 tunnel 전류에 의한 초전도 영역의 작은 변화를 고려하지 않아도 된다.

작은 면적의 접합에 위상차와 전압이 인가되었다면 접합을 통하여 흐르는 전류는 다음과 같다.

$$I(t) = I_m \{ \exp(i\phi/2) \sum_n A_n^* \exp[-i(\omega_v/2 + n\omega)t] I_q(\omega_v + 2n\omega) + A_n \exp[\omega_v/2 + n\omega)t] I_q(\omega_v + 2n\omega) \} \quad 5-(7)$$

여기서  $I_p$ 와  $I_q$ 는 각각 복소수 함수로써 Cooper 쌍 전류와 준입자 전류 (quasiparticle current)를 나타낸다. 전압이 인가되지 않은 경우 즉 dc Josephson 효과를 보일 때 식 5-(7)에서  $\omega_v \rightarrow \phi$  이므로

$\exp(i\phi/2) = \sum_n A_n \exp[-i(\omega_v/2 + n\omega)t]$ 인 Fourier series를 이용하면

$$I = I_c \sin \phi$$

$$I_c = \text{Re} I_p(0) \quad 5-(8)$$

이 된다. 이 때 electrode의 임계전류는 5-(8)식  $\text{Re} I_p(0)$ 인 경우에서

$$I_c = V_c / R_n$$

$$V_c = [\pi \Delta(T)] / 2e \tanh(\Delta(T) / 2k_B T) \quad 5-(9)$$

$$\Delta(T) = k_B T_c f(T/T_c)$$

이 된다.  $\Delta(T)$ 는 energy gap이며  $R_n$ 은 normal 상태의 저항값이다.

Josephson 접합에서 평형 dc Josephson 초전도전류는 초전도체의 결맞음 길이 (coherence length)의 1 - 5.31배 떨어져있는 초전도체사이의 양자역학적 위상차  $\phi$ 의 주기함수이다. 비평형 상태에서 접합을 가로지르는 전압은  $\phi$ 의 시간미분에 비례한다. 기본적인 Josephson 식은

$$I_s = I_c \sin \phi$$

$$V_n = (h/2e)(d\phi/dt) = n(h/2e)f_e, \quad 5-(10)$$

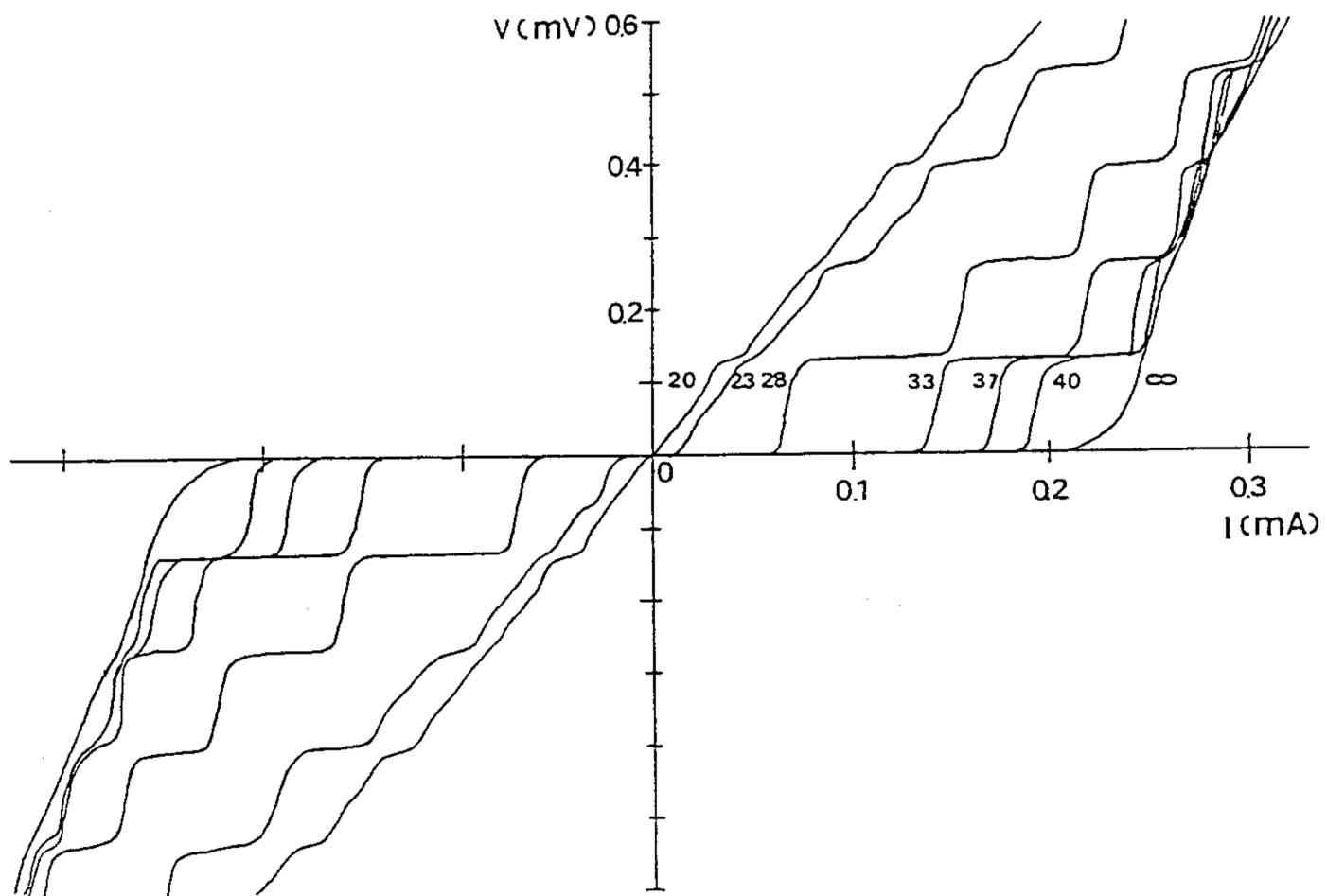


Fig. 5-3. A typical I-V characteristics of a Nb-Si-Nb edge-junction at 4.2 K. Microwave-induced current steps appear at every  $hf/2e = 0.125$  mV for 52.81 GHz irradiation. The labels denote the attenuation levels in dB.

$I_c$  : 최대 초전도전류

$f_e$  : Josephson 진동수

$n$  :  $n^{\text{th}}$  harmonic 자발방출에 대응하는 정수

이다. 전압-진동수 관계식에서의 기본 상수는

$$nf_e/V_n = 2e/h = 484 \text{ MHz}/\mu\text{V} \quad 5-(11)$$

이다.

Josephson 접합은 1000 GHz까지도 올라가는 gap 전압 진동수  $f\Delta = 2\Delta/h \cong k_B T_c/h$  까지의 전압에 의해 조절될 수 있는 진동자를 구성할 수 있다. Two fluid model을 사용한 RSJ 모델(16)에 의하면 초전류( $I_s$ )에 normal 전류( $I_n$ )을 더한 것이 총 전류가 된다.

$$\begin{aligned} I &= I_s + I_n = I_c \sin\phi + V/R_n \\ &= I_c \sin\phi + (h/2eR_n)(d\phi/dt) \end{aligned} \quad 5-(12)$$

여기서  $R_n$ 은 normal 전자에 의한 접합에서의 저항이다. Nb-Si-Nb edge 접합의 저항  $R_n$ 은 약  $R_n \cong 2.7 \Omega$ 이었다. 임계전류( $I_c$ ), 즉 외부의 ac 인가신호가 없을 때의 최대 zero 전압 전류는  $360 \mu\text{A}$ 의 범위를 가지며, 따라서 특성 전압은 약  $V_c = I_c R_n \cong 1 \text{ mV}$  정도이다. 진동수  $f_e = 52.81 \text{ GHz}$ 인 고주파 신호가 Nb-Si-Nb edge 접합에 가해지면 그림 5-3과 같이  $nhf_e/2e$ 와 일치하는 전압 위치에서 상수 전압계단(constant voltage step)이 나타난다. 이들 계단들의 폭은 가해진 ac 신호의 크기에 관계된다. 이 특성은 초전도체의 양자역학적 구조와 (17) 양질의 점접 Josephson 접합의 결과와(18) 일치한다. 1 mV보다 작은 전압에서의 대칭적이고 nonhysteretic한 포물선 I-V특성은 RSJ 모델과 잘 일치한다.

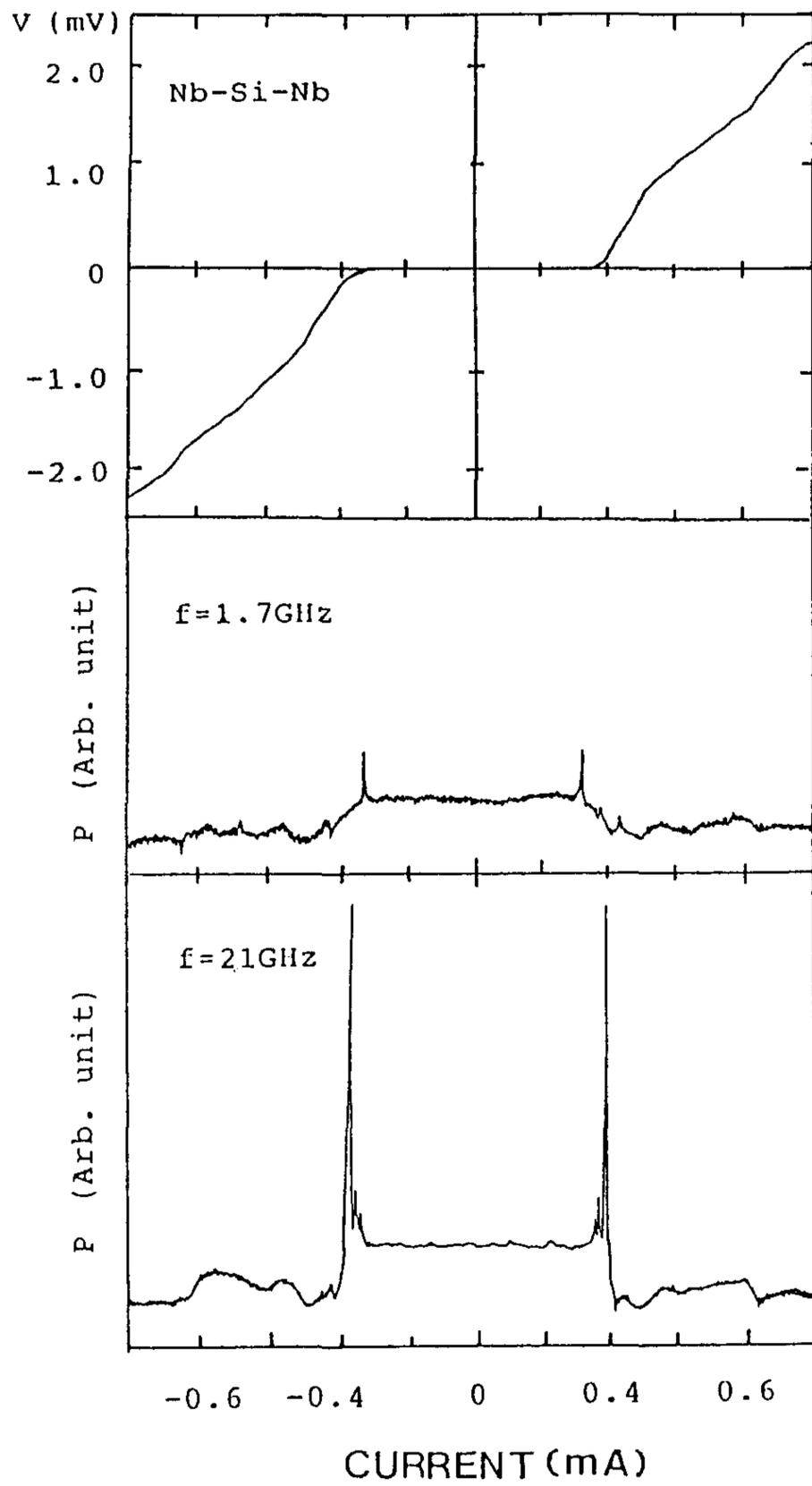


Fig. 5-4. (a) The I-V characteristic of a single Nb-Si-Nb edge-junction and the current-dependent radiation power  $P(I)$  for (b)  $f = 1.7$  GHz and (c)  $f = 21$  GHz at 4.2 K

$f_0 = 52.81$  GHz의 마이크로파가 가해졌을 때 Josephson 식5-(2)와 일치하는 0.125 mV의 계단 전압을 갖는 edge 접합의 I-V상에서의 Shapiro 계단이 나타난다. 임계전류  $I_c$ 와 계단 크기는 RSJ 모델에 따라 외부 인가신호의 출력  $P_0$ 와 진동수  $f_0$ 에 의존한다.  $f = 1.76$  GHz와 21 GHz에서 측정된 방출 출력  $P(I)$ 와 I-V특성을 edge 접합을 통하여 흐르는 전류의 함수로 그림 5-4에 나타내었다. 마이크로파 방출은  $V_n = (nh/2e)f$ 에서 측정되었다. ( $f$ 는 수신기의 평균 주파수이고  $n$ 은 정수이다.) 이 결과로부터  $f = 1.7$  GHz에 대해서  $V = \pm 3.5 \mu V$ ,  $f = 21$  GHz에 대해서는  $V = \pm 42 \mu V$ 인  $n = 1$ 일 때의 방출은 대칭성을 보임을 알 수 있다. Josephson 방출의 harmonics의 존재는 RSJ 모델에 의해 설명될 수 있다. 이것은 기본적으로 접합이 전류 bias되어 있을 때 전압에서 나타나는 심한 비선형성에 의한 것이다. 특히 21 GHz에서는 방출출력  $P(I)$ 도 I-V특성에서의 기울기의 변화만으로는 이해하기 어려운 gap과 subgap을 보인다. 전류가 8.2 mA일 때  $P(I)$ 는 안정해지기 시작하며 I-V 특성곡선은 선형성을 보이기 시작한다. 이러한 I-V 특성곡선의 특이성으로부터 gap 전압( $V_\Delta$ )이 약 1.6 mV임을 알 수 있다.  $V > V_\Delta$ 인 영역에서 초과전류(excess current)도 보인다. edge 접합과 마이크로파 측정장치 사이의 impedance 부조화와 그에 의한 손실을 고려하면 최대 출력  $P_m$ 은  $f = 21$  GHz에서 약 0.1 pW 이다.

그림 5-5는  $f = 21$  GHz 와 39 GHz 에 대한 V-I 특성과 전압에 대한 방출출력  $P(I)$ 를 보여주고 있다. 주된 방출들은  $f = 21$  GHz일 때는  $V = \pm 42, \pm 26, \pm 14 \mu V$ 에서,  $f = 39$  GHz일 때는  $V = \pm 76, \pm 39, \pm 26 \mu V$ 에서 나타났다. 이는 Josephson 방출의  $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3$ 에 해당하는 harmonics에 해당하는 값이다.

Josephson 접합에서 방출되는 방출의 선폭을 측정함에 있어 연결된 장치들과의 공명을 피하는 것은 어려운 일이다. 소자와 도파관이 직접 연결되었을 때 심한 반사상호작용이 생긴다.(19,20) 이 상호 작용 때문에 Josephson 방출의

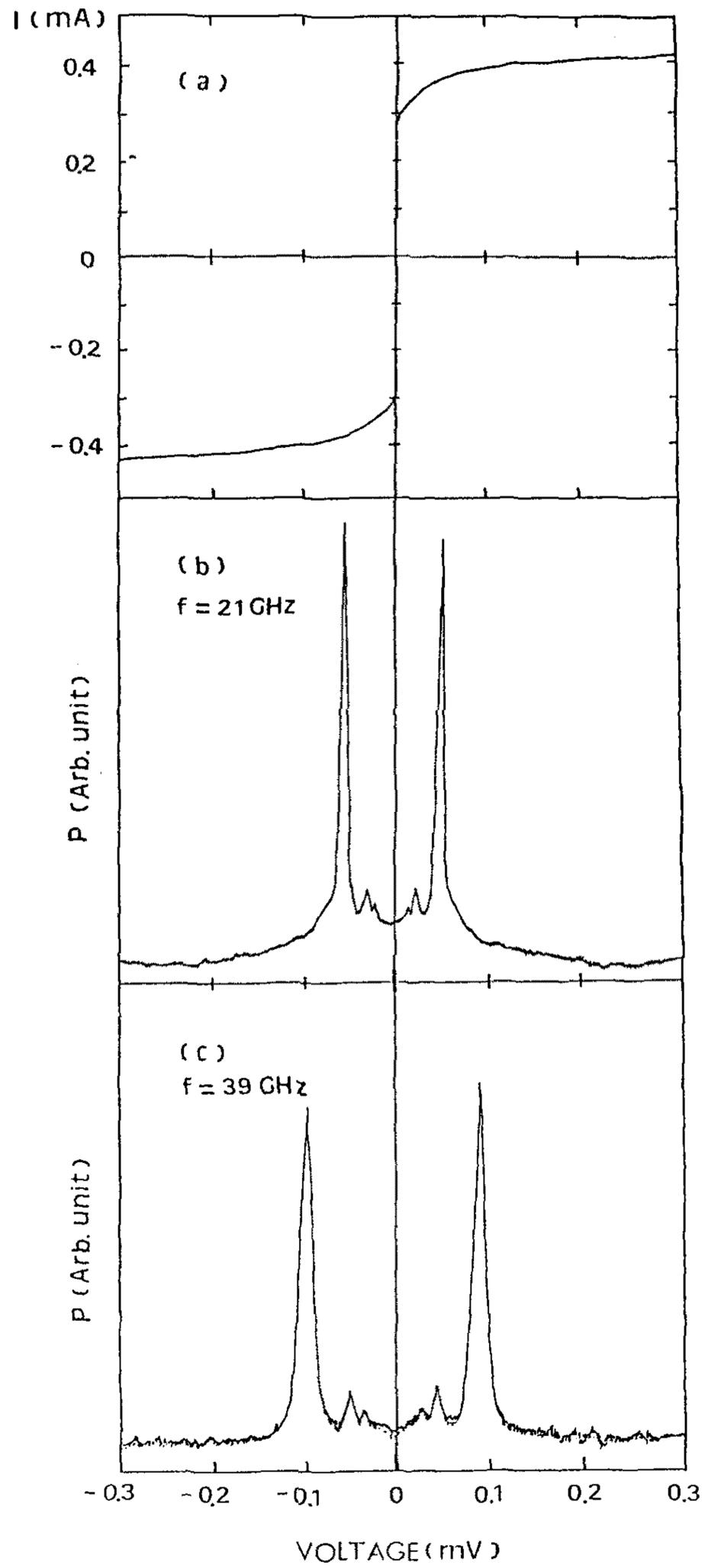


Fig. 5-5. (a) The I-V characteristic of a single Nb-Si-Nb edge-junction and the voltage-dependent radiation power  $P(V)$  for (b)  $f = 21$  GHz and (c)  $f = 39$  GHz at 4.2 K

선폭은 가늘어 질 수 있다.(21) 때때로 관측되는 또하나의 현상은 non-Josephson 방출이다.(22) Likharev가 제시한 RSJ model 에 의한 선폭에 대한 이론적 근거는 다음과 같다. Josephson 변수들( $\phi$ ,  $V$ ,  $I$  등)의 흔들림 (Fluctuation)이 전혀 없는 경우에만  $d\phi/dt$ , 즉 진동수가 일정하게 된다. 작은 흔들림이 존재하면 전류 전압 spectrum이 선폭( $\Gamma$ )을 갖는다. 작은 흔들림 즉  $\Gamma \ll \omega_J$  인 경우에 대하여 살펴보면 다음과 같다. 시료가 임계전류 이상의 상태에 있을 때 작은 전압 흔들림에 의한 진동수 spectrum  $S_v$ 는

$$S_v(0) \approx R_d^2 \times S_I(0), \quad \omega \rightarrow 0 \quad 5-(13)$$

$S_I$  : Spectral 밀도

$R_d$  :  $dV/dI$ , dc 미분 저항

로된다. 또 접합을 흐르는 전체 전류  $I$ 는

$$I = I_S(\phi) + I_n(V) + I_d(dV/dt) + I_F(t) \quad 5-(14)$$

이다. 고주파 영역에서는 진동항을 무시할 수 있으므로  $V_F = V - V_M$  ( $F$  : 작은 흔들림,  $M$  : 평균값)에 대하여 식을 전개하면

$$CdV_F/dt + R_d^{-1}V_F = I_F(t) \quad 5-(15)$$

를 얻을 수 있다.  $V_F$ 와  $I_F$ 에 대한 Fourier 변환을 사용하면 다음과 같은 spectrum 밀도를 얻을 수 있다.

$$S_v(\omega) = S_v(0)/(1 + \omega^2\tau_d^2) \quad 5-(16)$$

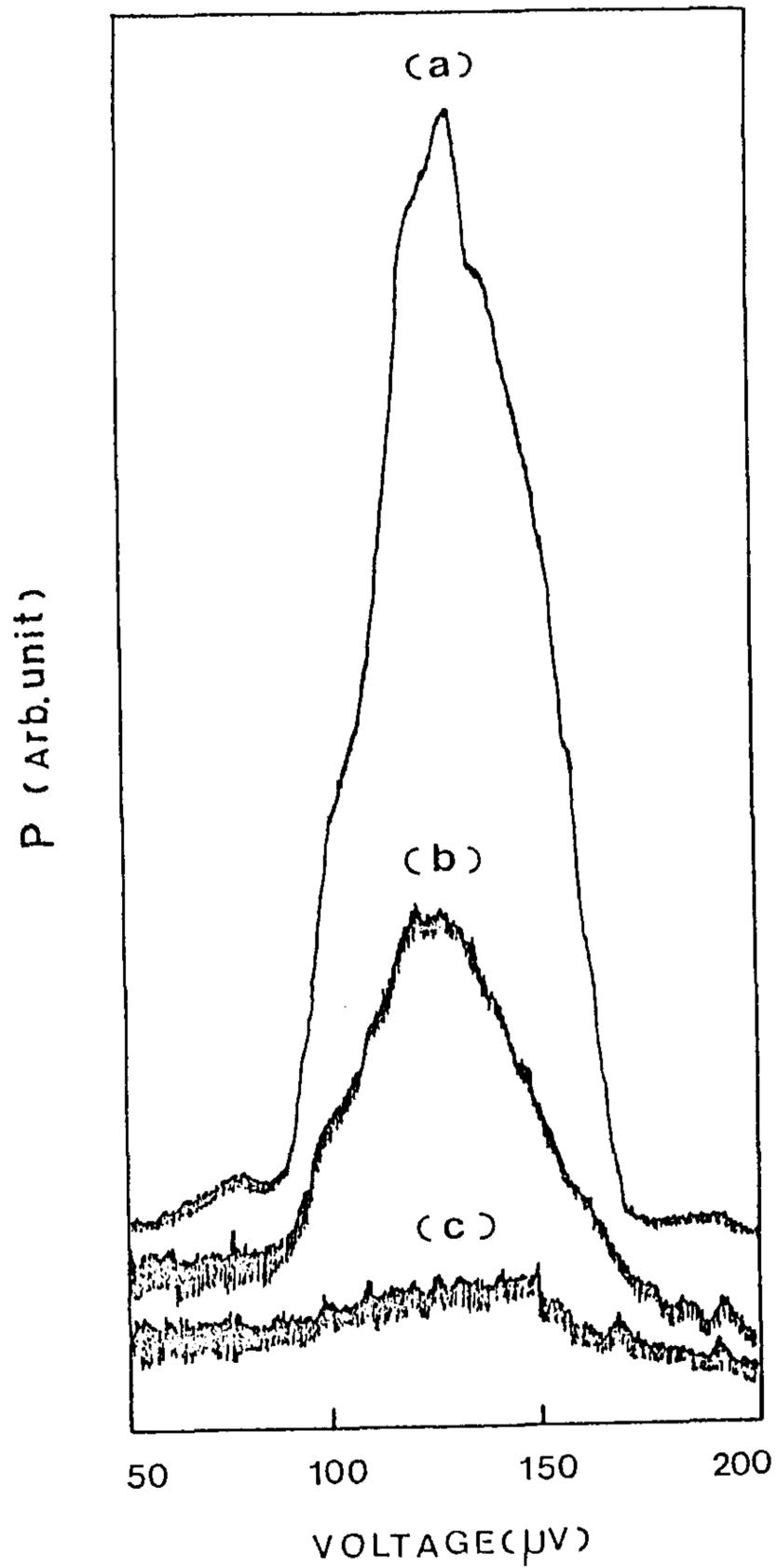


Fig. 5-6. The line shapes of the emitted radiation power with the receiving bandpass frequency at (a) 1 GHz, (b) 150 MHz and (c) 15 MHz of the radio receiver at  $f = 39$  GHz

$$S_v(0) = R_d^2 S_I(0) \quad \tau_d = R_d C$$

넓은 영역의 주파수에 대하여 일정한 잡음에 대하여  $k\theta$  ( $d\theta/dt = 2eV_m/\hbar$ ,  $V_m$  은 자발방출의 선폭에 대해서 평균한 전압값)의 사인 함수는 Lorentzian 분포를 갖는다. 즉,

$$S_{v \sin k\theta}(\omega) = V_k^2 \Gamma_k / [4\pi(\omega - k\omega_J)^2 + \Gamma_k^2] \quad 5-(17)$$

$$\omega \approx k\omega_J$$

$$\Gamma_k = k^2 \Gamma_1$$

$$\Gamma_1 = \pi(2e/\hbar)^2 S_v(0)$$

위의 식들을 종합하면 Josephson 진동의 선폭은

$$\Gamma_1 = \pi R_d^2 (2e/\hbar)^2 S_I(0), \quad \omega_J \gg \min[\omega_p, \omega_c] \quad 5-(18)$$

열적잡음이 작은 흔들림의 원인인 경우에 RSJ 모델을 사용하면 Johnson-Nyquist 식  $S_I(\omega) = G_n k_B T / \pi$  를 이용 아래와 같이 쓸 수 있다.

$$\Gamma_1 = (R_d/R_n)^2 \Gamma, \quad \Gamma = \pi(2e/\hbar)^2 R_n k_B T \quad 5-(19)$$

즉  $\Delta f = \Gamma_1 / \pi$ 로부터 선폭을 계상할 수 있다.

불연속적으로  $f = 39$  GHz인 고주파 수신기의 bandpass 주파수를 변화시키면서 (1 GHz, 150 MHz 그리고 15 MHz) 우리의 시료에 대해 측정된 출력이 그림 5-6에 나타나있다. Bandpass 주파수가 1 GHz일 때 Nb-Si-Nb 단일 edge 접합에 대해 측정된 선폭은 대략 600 MHz이다. 그리고 위 식에 의하여 계산된 값은 약 500

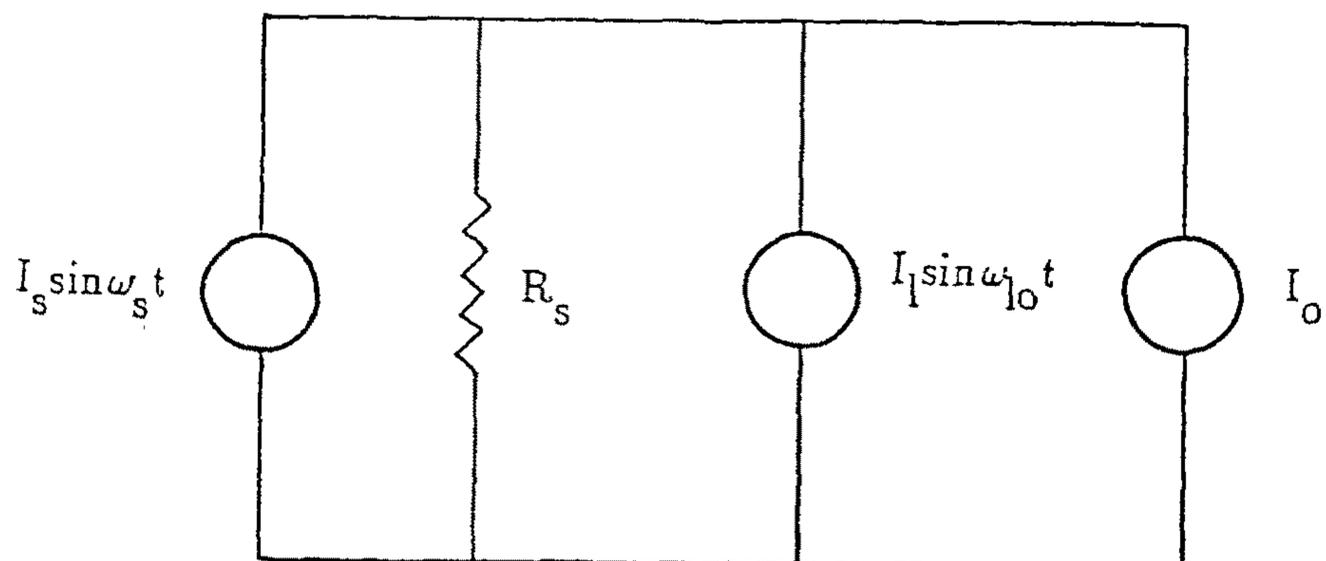


Fig. 5-7. The single equivalent circuit for a Josephson mixer with an internal oscillator

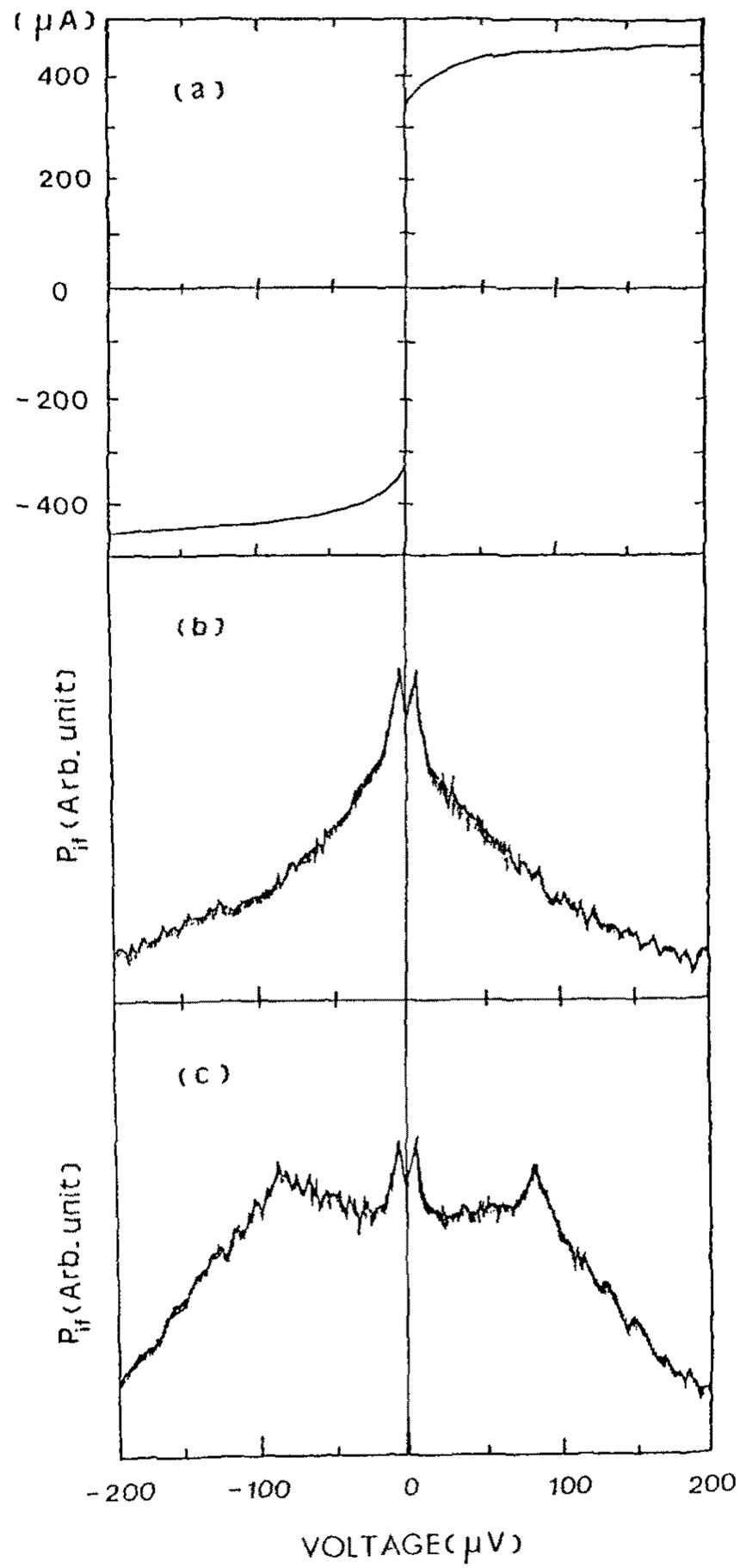


Fig. 5-8. (a) The V-I characteristic and the mixing power  $P_{if}$  of the Nb-Si-Nb edge-junction received at 1.7 GHz obtained when the noise generator is (b) off and (c) on

MHz로서 잘 맞는 것을 알 수 있다.

마이크로파 영역에서의 Josephson 접합의 고감도 방출은 heterodyne 검지기인 혼합기로써의 응용 가능성을 가지고 있다. 혼합기는 인가신호를 내부에서 주는 경우와 외부에서 주는 경우의 두가지의 작동형태가 가능하다. 먼저 Josephson 진동자-혼합기 실험에서 측정되어야 하는 어떤 진동수의 신호가 다른 진동수의 진동자로부터의 신호와 섞인다. 그 결과로 나타난 결과적인 중간주파수 (intermediate frequency)  $f_{if}$ 의 신호는  $i f$  증폭기에 의하여 측정된다. 이 실험에서 Nb-Si-Nb edge 접합에서 나오는 신호가 진동자로 사용되었다. K-band 잡음 발생기와  $f = 1.7$  GHz의 고주파 수신기는 각각 미지 신호원과 중간주파수 신호 증폭기로 사용되었다. 그림 5-7은 내부 진동자인 경우의 작은 미지신호에 의해 진폭변조된 Josephson 혼합기에 대한 등가 회로이다. 그림 5-8은 I-V 특성과  $P_{if}(V)$ 의 두가지의 혼합 특성이다. 두가지의  $P_{if}(V)$  특성곡선은  $\Delta f = 18 - 40$  GHz의 넓은 band 주파수를 가지는 잡음 발생기가 꺼져 있을 때와 켜져 있을 때의 차이에 의하여 얻어진 것이다. 신호가 가해지지 않은 경우(그림 8(a))는 자발적인 방출이 나타나며  $f = 1.7$  GHz에 해당하는 전압에서 대칭적인 방출을 보인다. 잡음 발생기가 켜진 경우(그림 5-8(b))는  $P_{if}(V)$ 가 submillimeter 파에 해당하는 전압의 증가를 보이는 것과 같은 양상인  $V = \pm 150 \mu V$ 까지의 전압영역에서 넓은 영역 변조(broad band conversion process)를 보인다. 이것은 도파관이 거르게(filter)와 같은 역할을 하여 진동수의 부조화가 일어난 때문이다. 이러한 혼합 결과들은 양질의 안정한 Josephson 접합의 우수한 마이크로파 장치로의 가능성을 말해주는 것이다.

요약하면, 양질의 Nb-Si-Nb edge 접합의 비선형 성질을 고감도의 수신기를 이용하여  $T = 4.2$  K,  $f = 1.7, 21$  그리고  $39$  GHz에서 실험하여 전류-전압 특성과 자발 방출출력을 직접적인 방법으로 측정하였다. Josephson 방출에서의

subharmonics의 존재는 RSJ모델에 잘 설명되며 측정된 최대 방출출력은 약 0.1 pW, 그리고 접합으로부터 방출된 출력의 선폭은 거의 600 MHz였다. K-band 잡음 발생기를 인가신호로 사용하여 혼합실험을 하였다. Nb-Si-Nb 단일 edge 접합의 마이크로파 영역에서의 위와같은 실험결과들은 이 접합의 저잡음마이크로파 전자소자로의 응용에 대한 높은 가능성을 시사해준다.

#### 참고문헌

- (1) B. D. Josephson, Rev. Mod. Phys. 36, 216(1964).
- (2) B. D. Josephson, Phys. Lett. 1, 251(1962).
- (3) B. D. Josephson, Advan. Phys. 14, 419(1965).
- (4) P. W. Anderson, Lectures on the many body problem(Academic Press Inc. 1964, p.113).
- (5) S. Shapiro, Phys. Rev. Lett. 38, 1879(1967).
- (6) J. E. Zimmerman and A. H. Silver, Phys.Rev. 141, 376(1966).
- (7) J. E. Zimmerman, J. A. Cowen and A. H. Silver, Appl. Phys. Lett. 9, 353(1966).
- (8) A. H. Dayem and C. C. Grimes, Appl. Phys. Lett. 9, 47(1966)
- (9) S. Shapiro, J. Appl. Phys. 38, 1879(1967).
- (10) A. H. Silver and J. E. Zimmerman, Appl. Phys. Lett. 10, 142(1967).
- (11) C. C. Grimes, P. L. Richards and S. Shapiro, Phys. Rev. Lett. 17, 431(1966).
- (12) P. T. Parrish and Y. R. Chiao, Appl. Phys. Lett. 25, 627(1974).
- (13) Y. Taur, J. H. Claassen and P. L. Richards, Appl. Phys. Lett. 24, 101(1974).
- (14) Y. Taur and A. R. Kerr, Appl. Phys. Lett. 32, 775(1978b).

- (15) P. T. Parrish and R. Y. Chiao, Appl. Phys. Lett. 25, 627(1974).
- (16) K. K. Likharev, Rev. Mod. Phys. 51,101(1979).
- (17) A. H. Dayem and J. J. Wieg, Phys. Rev. 155.419(1967).
- (18) S. Shapiro, A. R. Janus and S. Holly, Rev. Mod. Phys. 36,  
223(1964).
- (19) M. J. Syephen, Phys. Rev. 182, 531(1969).
- (20) M. J. Stephen, Phys. Rev. 186, 393(1969).
- (21) D. N. Langenberg, W. H. Parker and B. N. Taylor, Phys. Lett. 22B,  
259(1966).
- (22) B. N. Taylor, W. H. Parker and D. H. Langenberg, Rev. Mod. Phys.  
41, 375(1969).

## 제 6 장 $Y_2BaCuO_5$ 기판위에 pattern된 $Y_1Ba_2Cu_3O_y$ superconducting bridge 에서의 Josephson 효과 및 마이크로 파 특성 연구

### 제 1 절 연구배경 및 개요

Josephson effect<sup>(1)</sup>에 바탕을 둔 초전도체 전자기기의 발전은 오랫동안 관심의 대상이 되어 왔다. 강한 비선형성을 보이는 junction의 dc-voltage(I-V) 특성에 대한 마이크로파 radiation effect가 처음 발견된 이래 많은 과학자들이 low-noise 마이크로파 receiver, frequency-tunable oscillator, low-noise amplifier와 mixer 같은 매우 민감한 마이크로파 device를 만들기 위해 노력해 왔다. Josephson effect의 경우 bridge의 길이는 초전도체의 coherence length의 1~5배 정도 범위 내에 있어야 한다. 그러므로 고온초전도체를 이용한 Josephson technology의 문제는 coherence length가 10 Å 정도로 매우 짧고, 폭(W)과 길이(L) 등의 bridge dimension이 coherence length( $\xi$ )보다 더 작아야 한다는 이유로 Junction의 제조에 문제점이 있다. 그럼에도 불구하고  $W, L \gg \xi$ 의 dimension을 가진 고온초전도체 박막 bridge가 때때로 single Josephson junction과 유사한 특성을 보인다는 것이 많은 연구자들에 의해 보고되었다(2-4). 이러한 현상은 transport current에 의해 힘을 받는 coherent flux motion으로 설명될 수 있다. 고온초전도체는 과립상적인 성질을 가지고 있고, grain 간에 weak link<sup>(5)</sup>가 형성된다고 여겨지는 grain의 microstructure에 의해 강한 영향을 받는다. 고온초전도 bridge-junction의 가장 큰 특징은 큰 전자기적 상호작용 반지름을 가지는 vortex들이 형성된다는 것이다. 이것은 hyper-vortices<sup>(6,7)</sup>라 불리우고 외부 자기장이 없어도 coherent motion을 한

다. 기존의 초전도 소자들의 많은 유용한 성질들이 계속 유지되고 고온초전도체만의 고유하고 새로운 특성을 이용할 수 있는지에 대해 연구하는 것은 중요하다.

## 제 2 절 실험방법

본 연구에서는 123 고온초전도 bridge-junction을  $9 \times 1.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$ 의 211 기판 위에 silk-screen으로 pattern<sup>(8,9)</sup>을 뜬 후 표면확산 공정으로 제작했는데, off-set은 88 K이고  $1 \mu\text{m}$  두께의 123 박막의 4.2 K에서의  $J_c$ 는  $10^2 \sim 10^3 \text{ A/cm}^2$ 이었다. Bridge-junction은 길이  $40 \mu\text{m}$ , 폭  $30 \mu\text{m}$ 로 patterning되었다. Sample은  $11 \times 1 \text{ mm}^2$ 의 단면을 가지는 waveguide의 벽 끝에 고정되었고 adjustable plunger를 sample로부터  $\lambda/4$  떨어진 곳에 위치시켰다. Bridge junction의 한쪽 끝은  $f = 1.7 \text{ GHz}$ 를 위한 coaxial cable과  $f = 21 \text{ GHz}$ 를 위한 waveguide에 연결되었다. 그런 후에  $\Delta f \approx 36 \text{ MHz}$ , integrating time  $\tau = 1 \text{ s}$ , 민감도  $\delta T = 0.02 \text{ K}$ 인 radiometric receiver에 연결시켰다. I-V 특성은 4.2 K에서 4단자법으로 측정되었고 외부 자기장은  $\mu$ -metal로 차단시켰다.

## 제 3절 결과 및 논의

그림 6-1은 4.2 K에서 48.81 GHz의 여러가지 마이크로파 power  $P_a$ 를 211기판 위에 형성된 123 bridge-junction에 가해주어 얻은 I-V 특성곡선이다. Microwave power  $P_a$ 를 증가시키면 critical current  $I_c$ 가 감소하고 I-V 특성 step의 구조가 변함을 알 수 있다. I-V 특성에서 voltage step에 대한 frequency는 Jsephson` relation<sup>(9)</sup>에 의해 다음과 같은 관계를 가진다.

$$V = (n/m)(h/2e)f$$

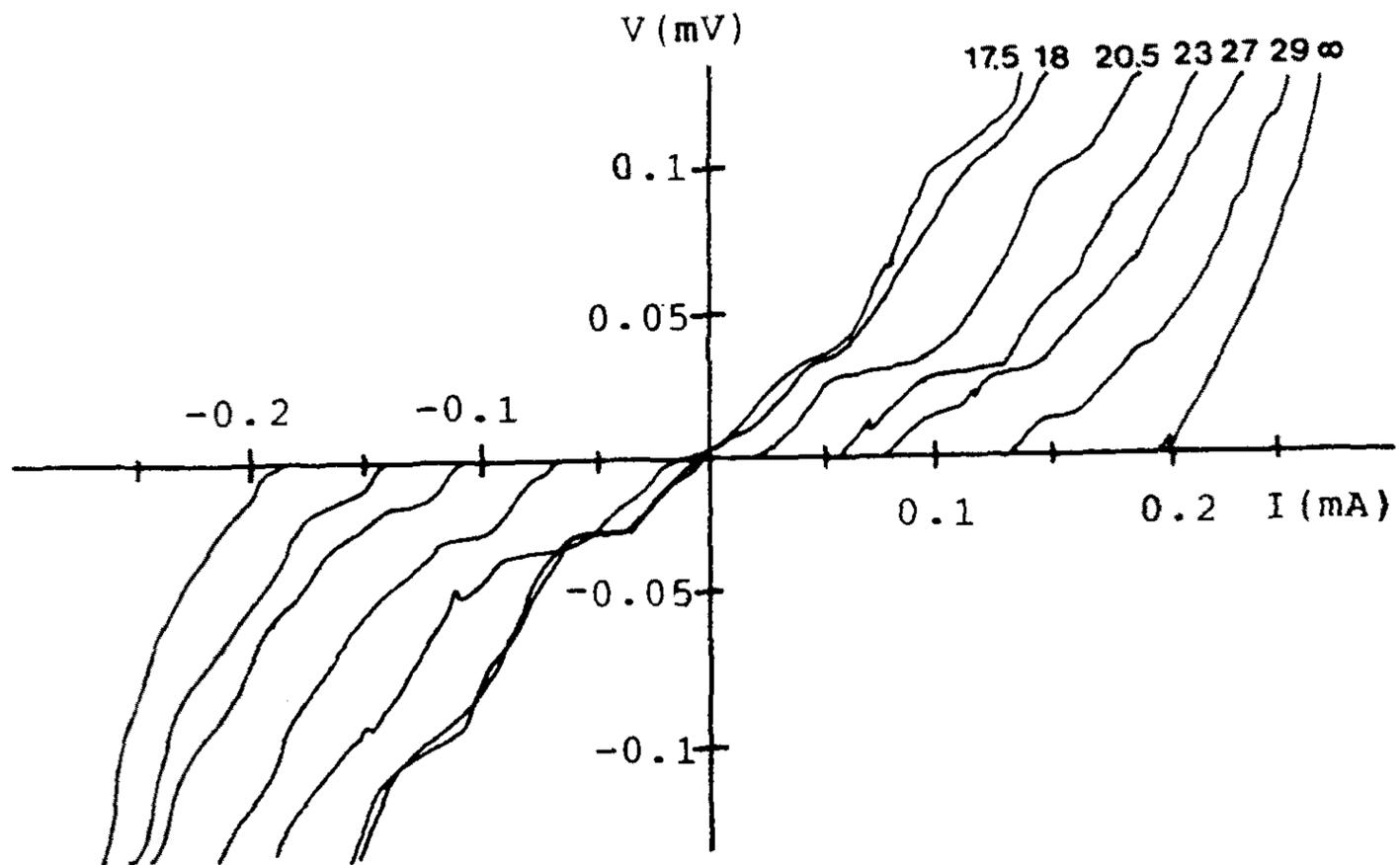


Fig.6-1. I-V characteristics of 123 bridge-junction with  $L = 40 \mu\text{m}$  and  $W = 30 \mu\text{m}$  at 4.2 K for various power levels of external microwave  $P_a$  at frequency of 48.81 GHz. The labels denote the attenuation level in dB

여기서  $n$ 은  $n$ 번째 harmonic 그리고  $m$ 은  $m$ 번째 subharmonic에 의한 self-radiation의 synchronization에 대응되는 정수이다. 이상적인 Josephson junction과는 달리 bridge-junction의 I-V 특성이 subharmonic step을 보인다는 것은 current phase relation이 sine-type이 아님을 뜻한다<sup>(9)</sup>. Negative differential resistance를 가지는 불안정한 I-V 특성 부분은 열적으로 활성화된 flux creep 때문이다<sup>(10)</sup>. Half step( $n=1, m=2$ )은 main step이 나타나는 것보다 훨씬 더 낮은  $P_a$ 에서 나타난다.  $P_a$ 가 증가함에 따라 current에 대한 I-V 특성의 비대칭적인 모습을 더 잘 볼 수 있다.  $I_c$ 와 harmonic step들의  $P_a$  의존성은 Josephson junction의 특성인 quasi-oscillatory와 매우 다르다. 실험 결과들은 고온초전도막의 bridge-junction이 균일하지 못할 뿐만 아니라 magnetic vortex들을 가지고 있음을 보여 준다. Vortex들의 구조는 coherence length  $\xi$ 와 London penetration depth  $\lambda_L$ , 그리고 Josephson magnetic field depth  $\lambda_j$ 간의 관계에 의해 결정된다. 고온초전도체의 전형적인 값인  $\xi \sim 15 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_L = 2000 \text{ \AA}$ ,  $J_c = 10^2 \sim 10^3 \text{ A/cm}^2$ 에 대해  $\lambda_j$ 는 약  $9 \mu\text{m}$  정도로 계산되었다. SONIN<sup>(6)</sup>은 magnetic flux가 약한 자기장 하에서 hyper-vortex fluxon의 형태로 Josephson network에 침투함을 이론적으로 보였다. Hyper vortex의 크기는  $\lambda_j$ ,  $\lambda_L$ , grain size에 따라 달라진다.  $\lambda_j$ 는 grain size 정도인 single Josephson junction보다 훨씬 크다. 결론적으로 bridge의 microstructure의 모든 비규칙성들은 vortex motion에 미소한 영향을 미치고 bridge-junction은 transport current에 의한 viscous vortex motion에 의해 특징지어진다. 약한 전자기장은 vortex synchronization을 일으키고 I-V 특성에서 Josephson voltage step을 나타낸다.

그림 6-2는  $L = 40 \mu\text{m}$ ,  $W = 30 \mu\text{m}$ ,  $R_n = 50 \Omega$ ,  $I_c = 0.1 \text{ mA}$ 를 갖는 123 bridge-junction의 I-V 특성과  $f = 22 \text{ GHz}$ 에서의 power  $P(I)$ 를 나타낸다. 즉, 일정한 differential resistance를 가지는 몇 개의 linear part로 I-V 곡선이

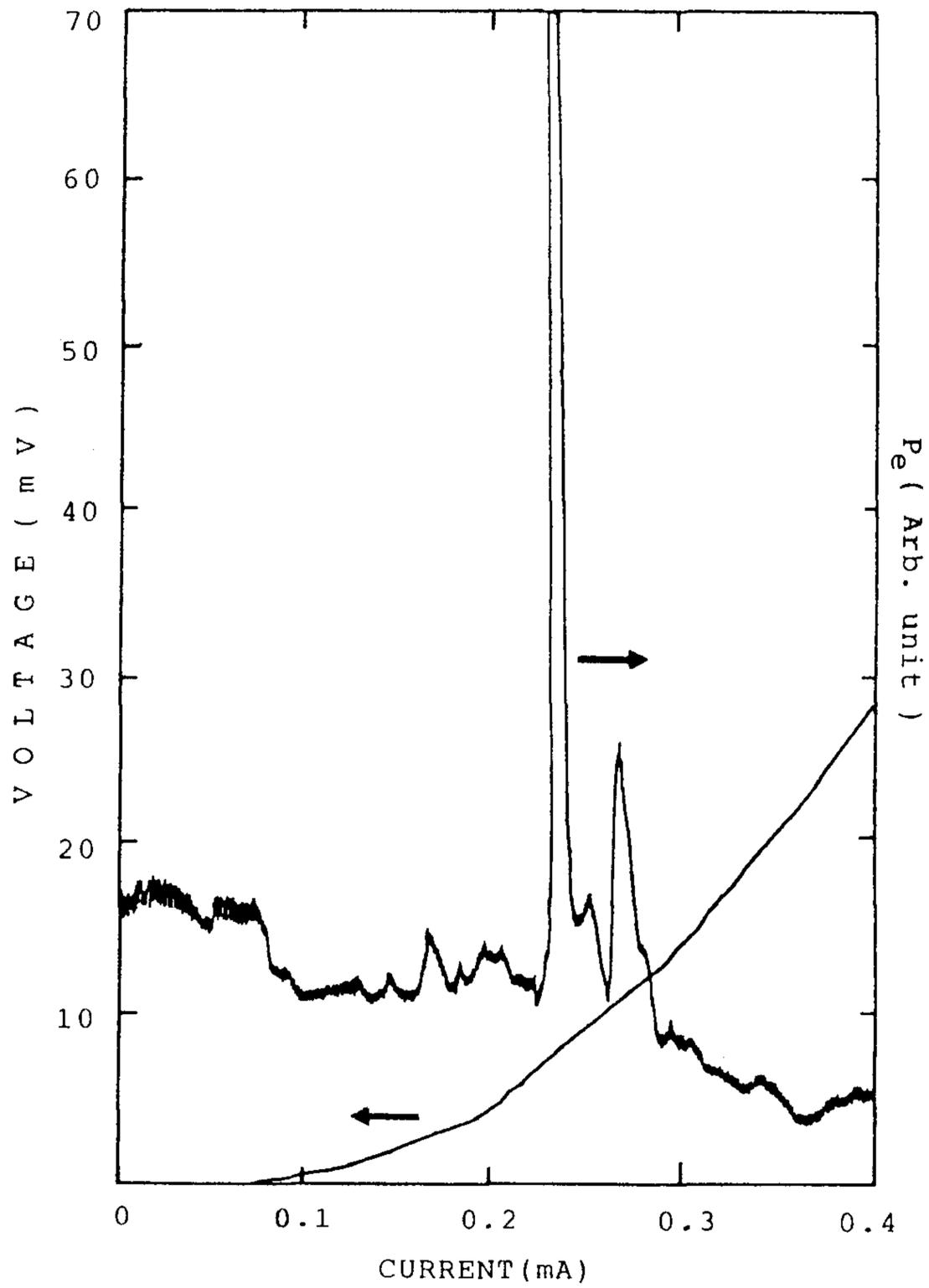


Fig.6-2. I-V characteristic of 123 bridge-junction and current dependence of radiation power  $P$  at 4.2 K for  $f = 22$  GHz. The head of the largest peak is cut out

이루어져 있다. 이상적인 Josephson junction과는 달리 additional integer  $m$ 에 따르는 subharmonic Shapiro step과  $n$ 에 따르는 harmonic step이 확실한 비대칭성을 보이는 것은 bridge-junction에서의 마이크로파의 영향 때문이다. 이러한 I-V 특성은 과립상 고온초전도 bridge-junction에서 비선형적인 process들의 vortex 성질에 의해 설명될 수 있다. 즉, 가해진 dc current와 마이크로파는  $\lambda_j$  (본 실험에서  $9 \mu\text{m}$ ) 내에서 current vortex motion을 일으키는 원인이 된다. Self radiation peak의 위치는 위 식에 의해  $m = 1, n = 1, 2, 3 \dots$ 인 radiation frequency에 관계된다. 그것의 모양과 진폭( $P_a \cong 30\text{pW}$ )은 기존의 low- $T_c$  Josephson edge-junction보다 훨씬 날카롭고 높다. Radiation power가 300배 이상 높아지는 것은 bridge-junction의 폭  $W$ 를 통해 흐르는 많은 coherent vortex들의 움직임 때문이다.

결론적으로, 마이크로파 영역에서 Y계 고온 초전도체 bridge-junction의 I-V 특성과 self-radiation power의 비선형 특성(nonlinear process)를 보았다.  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  고온초전도 bridge-junction은 기존의 low- $T_c$  edge-junction보다 훨씬 더 큰 마이크로파 radiation power를 보이므로 mm-wave device 응용에 큰 잇점이 있다.

#### 참고문헌

- (1) S. Shapiro : Phys. Rev. Lett. 11(1963)80
- (2) R. H. Koch, C. P. Umbach, G. J. Clark, P. Chandhari and R. B. Laibowitz :  
Appl. Phys. Lett. 51(1987)200
- (3) T. Yamashita, A. Kawakami, S. Noge, W. Xu, M. Takada, T. Komatsita :  
Jpn. J. Appl. Phys. 27(1988)L1107
- (4) E. Wiener-Avneer, J. E. Cooper, G. L. Kerber, J. W. Spargo, A. G. Toth,  
J. Y. Josefowitz, D. B. Rensch, B. M. Clemens and A. T. Hunter : IEEE

Trans. Magnetics 25(1989)935

- (5) G. Dentsher and K. A. Muller : Phys. Rev. Lett. 59(1987)1745
- (6) E. B. Sonin : Dis'mazh. EKSP. Teor. Fiz. 47(1985)415
- (7) L. E. Amatuni, A. A. Hakhumian, K. Y. Constantinian and R. M. Martirossian  
ZETP Lett. 49(1989)647
- (8) Kiejn Lee : submitted to Appl. Phys. Lett.
- (9) K. K. Likharev : Rev. Mod. Phys. 51(1979)101
- (10) K. Okuyama, H. J. Hartfuss and H. Gundlach : J. Low. Temp. Phys.  
44(1981)283

## STUDY OF $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Sb_xO_7$ SUPERCONDUCTORS

Kiejun Lee, B. K. Jeon and Gwangseo Park

Department of Physics, Sogang University, C.P.O. 1142, Seoul, Korea

and

Pansup Song and Seung Pyung Choi

Department of Physics, Chosun University, 501-759, Kwangju, Korea.

(Received 15 May 1991 by W. Y. Kuan)

Transition temperature, thermal analysis, microstructural change and magnetic properties of the  $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Sb_xO_7$  high  $T_c$  superconductor have been investigated in the range from  $x = 0.0$  to  $1.0$ . The high  $T_c$  orthorhombic phase remains with increasing  $Sb_2O_3$  up to  $x = 0.4$ , and then the effect levels off. The second phases of  $BaCuO_2$ ,  $CuO$  and  $Sb_2O_5$  start to appear at  $x = 0.05$  while the amount of  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  phase decreases and completely disappears at  $x = 1.0$  leaving only the second phases. The magnetization decreases with increasing  $Sb_2O_3$  to  $x = 0.4$ . The XPS spectra of Cu and Sb core levels show the deterioration of superconductivity due to the doping with  $Sb_2O_3$ .

### INTRODUCTION

Since the discovery of superconductivity above 90K in the  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  system[1], a systematic study of the substitution of elements in the Y, Ba and Cu sites have been investigated by numerous groups[2-9]. And for the application in microelectronics there are available reports on contact materials such as Sb. Kumar et al.[10] reported that antimony was not disrupting the vital bonds in  $Ba_2Sr_2Ca_1Cu_2O_7$  system, and only attributed to the difference in heat of oxide formation of  $Sb_2O_5$ . In this paper, we study the additive effect of antimony oxide( $Sb_2O_3$ ) in  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  compound. The structural, electrical and magnetic properties of the  $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Sb_xO_7$  high  $T_c$  superconductors have been investigated by adding Sb as Cu site substitute in the range from  $x=0$  to  $1.0$ . We found that the substitution of Sb for Cu atom in  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  system did not disrupt the Cu-O vital bonds and not only caused a formation of  $Sb_2O_5$  but also developed the second phases of  $BaCuO_2$  and  $CuO$ .

### EXPERIMENTAL

The powders were prepared with nominal compositions represented by  $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Sb_xO_7$  with  $x = 0$  to  $1.0$  through the solid state reaction of appropriate amount of  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$  and  $Sb_2O_3$ . Mixing was carried out for 24 h by ball mill method using ethyl alcohol. The ground mixture was pressed under a pressure of 5 tons to form pellets of 10 mm in diameter and 2 mm in thickness. These pellets were sintered in flowing oxygen for 24 h at 930 °C and annealed for 3 h at 500 °C, then furnace cooled to room temperature. The structure and phase changes of the sintered samples were studied by x-ray diffraction (XRD) with  $CuK\alpha$  radiation and differential thermal analysis(DTA). The ac magnetic susceptibility was measured with a superconducting quantum interference

device(SQUID) magnetometer. The four-probe techniques was employed for the electrical resistivity measurement. X-ray photoelectron spectra(XPS) in the region of the binding energy for the Cu 2p and Sb 3d electron were obtained using a VSW model 1126 XPS with  $MgK\alpha$  radiation(1253.6 eV). Clean surfaces were prepared for XPS measurements by scraping the sample pellets *in situ* at pressure of  $10^{-9}$  torr.

### RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows XRD patterns of  $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Sb_xO_7$  with  $x = 0 - 1.0$  sintered at 930 °C for 24 h in oxygen atmosphere. The high  $T_c$  orthorhombic phase was stable with Sb increase up to  $x = 0.4$ , above which it levels off. No change of lattice parameters may indicate the fact that the antimony does not substitute for any atoms in  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  structure. The specimens that have  $x = 0.05$  show in the intensities the  $Sb_2O_5$ ( $2\theta = 30^\circ$ ),  $BaCuO_2$  ( $2\theta = 30.1^\circ$ ,  $43^\circ$ ) and  $CuO$  ( $2\theta = 35.4^\circ$ ,  $53.5^\circ$ ) peaks. The finding of  $Sb_2O_5$  peaks is interesting because  $Sb_2O_3$  is extracting oxygen without breaking the bonds in the  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  structure. It is possible that  $Sb_2O_3$  is reacting with oxygen from the oxygen atmosphere at grain boundaries[11] under annealing at 500 °C for 3 h. With increasing  $Sb_2O_3$ , the second phases of  $BaCuO_2$  and  $CuO$  are developed while the orthorhombic phase decrease, and finally the specimens of  $x = 1.0$  completely show  $Sb_2O_5$ ,  $BaCuO_2$  and  $CuO$  phases. The color and mechanical strength of sintered specimens were turned to black ash and brittle with increased  $Sb_2O_3$ .

Figure 2 shows DTA curves for the pellets of  $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Sb_xO_7$  powders with  $x = 0, 0.1$  and  $0.2$ . In the case of  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  composition, there are three endothermic peaks at about 845 °C, 970 °C and 1030 °C, which result from decomposition of  $BaCO_3$ , partial melting of  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  and melting of whole

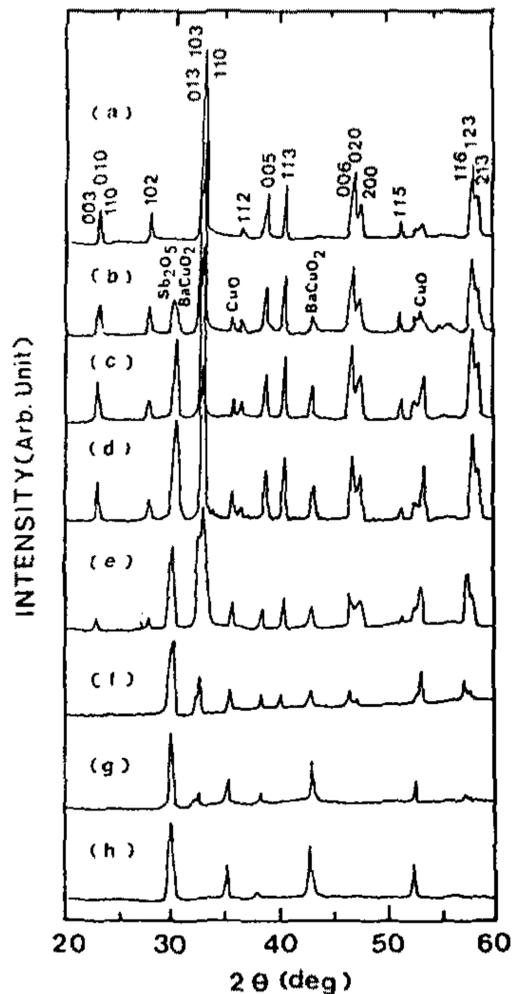


Fig. 1 X-ray diffraction patterns for the  $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Sb_xO_y$  compositions heat treated at  $930^\circ C$  for 24 h: (a)  $x = 0.0$ , (b)  $x = 0.05$ , (c)  $x = 0.1$ , (d)  $x = 0.2$ , (e)  $x = 0.4$ , (f)  $x = 0.6$ , (g)  $x = 0.8$ , and (h)  $x = 1.0$ .

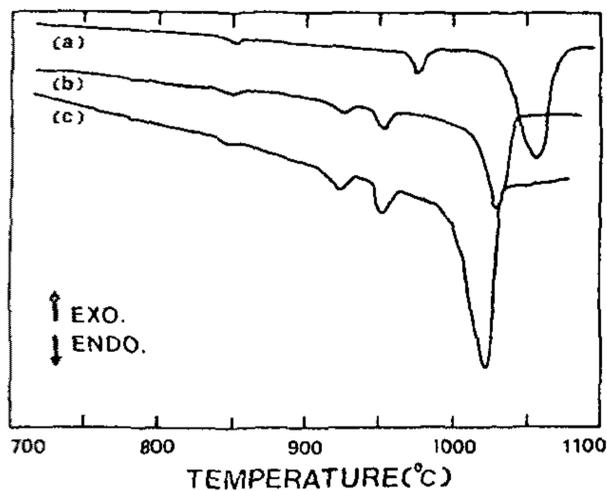


Fig. 2 DTA curves for the  $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Sb_xO_y$  compositions: (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.1$  and (c)  $x = 0.2$ .

materials, respectively. For  $x = 0.1$ , there are four endothermic peaks at about  $845^\circ C$ ,  $920^\circ C$ ,  $950^\circ C$  and  $1015^\circ C$ , and they result from decomposition of  $BaCO_3$ , melting of  $BaCuO_2$ , partial melting of  $Y_1Ba_2Cu_3O_y$ , and melting of the whole material, respectively. The decrease in melting temperatures seem to be due to the

melting of  $Sb_2O_3$  at about  $650^\circ C$ . For  $x = 0.2$ , four endothermic peaks were observed at temperatures similar to the  $x = 0.1$  case except that the melting point of all materials was lowered to  $1000^\circ C$  and the peak areas at  $920^\circ C$  and  $950^\circ C$  were increased. From the above results, it can be concluded that the substitution of  $Sb_2O_3$  reduces the melting point of the whole material and enhances synthesis of the second phase of  $BaCuO_2$ .

Figure 3 (A) shows the temperature dependence of the resistivity for the  $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Sb_xO_y$  composition heat treated at  $930^\circ C$  for 24 h and annealed at  $500^\circ C$  for 3 h under oxygen atmosphere. For  $Sb_2O_3$  substitution in the range of  $x = 0 - 0.6$ , they have the same onset transition temperatures as the  $Y_1Ba_2Cu_3O_y$  composition. And the zero transition temperatures decrease gradually with increasing of  $Sb_2O_3$  up to  $x = 0.4$ . However, for  $x = 0.6$  the resistivity does not show zero value and for  $x \geq 0.8$ , it shows semiconducting or insulating behavior. These results, together with XRD analysis in Fig. 1, suggest that the temperature dependence of resistivity of  $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Sb_xO_y$  compounds depends not only the substitution of  $Sb_2O_3$  but the contents of the second phases such as  $BaCuO_2$  and  $CuO$ . The Sb composition dependence of the onset and zero resistivity temperatures is summarized in Fig. 3(B).

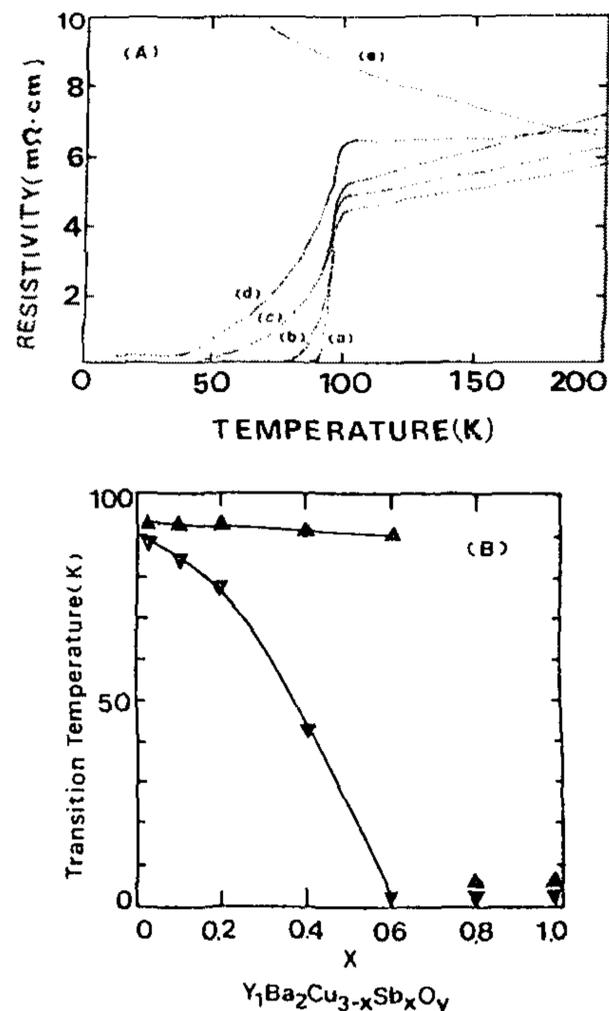


Fig. 3 (A) Temperature dependence of the resistivity for the  $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Sb_xO_y$  compositions heat treated at  $930^\circ C$  for 24 h: (a)  $x = 0.0$ , (b)  $x = 0.2$ , (c)  $x = 0.4$ , (d)  $x = 0.6$ , and (e)  $x = 0.8$ , (B) Onset (▲) and zero resistivity (▼) temperatures for  $x = 0.1 - 1.0$ .

The XPS spectra of the  $Sb\ 3d_{3/2}$  and  $Cu\ 2p_{3/2}$  states show the changes in the binding energy by doping with antimony as shown in Fig. 4. The effect of Sb doping on Cu-O bond have been a main object of these XPS experiments. The broad peak centered near 933 eV binding energy and the satellite structure between 937 and 945 eV are due to multiplet states of the  $Cu\ 2p_{3/2}$  configuration. These spectra are well known for formally divalent Cu atoms and have been discussed by many authors[12-14]. The Cu 2p satellite

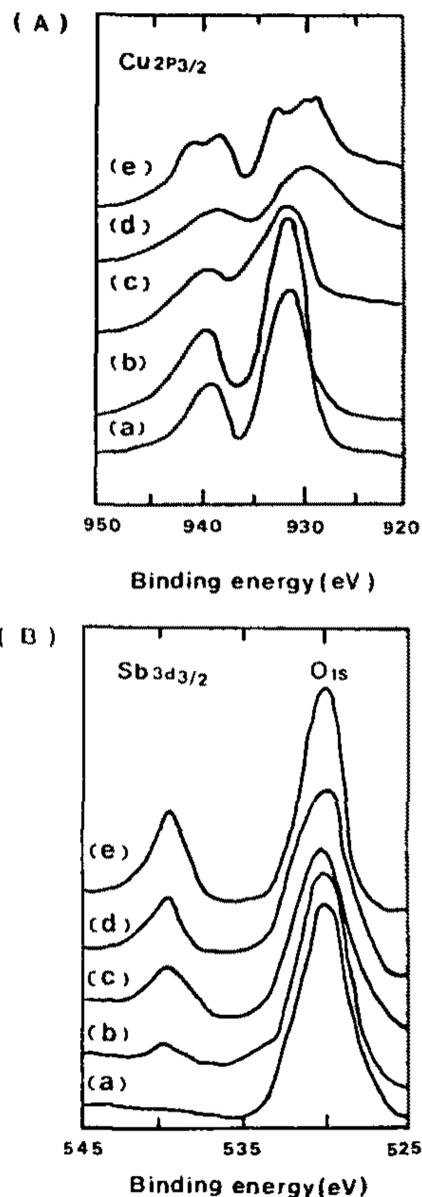


Fig. 4 XPS spectra in the region of the binding energy for (A)  $Cu\ 2p_{3/2}$  and (B)  $Sb\ 3d_{3/2}$  in  $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Sb_xO_y$  specimens: (a)  $x = 0.0$ , (b)  $x = 0.2$ , (c)  $x = 0.4$ , (d)  $x = 0.6$ , and (e)  $x = 1.0$ .

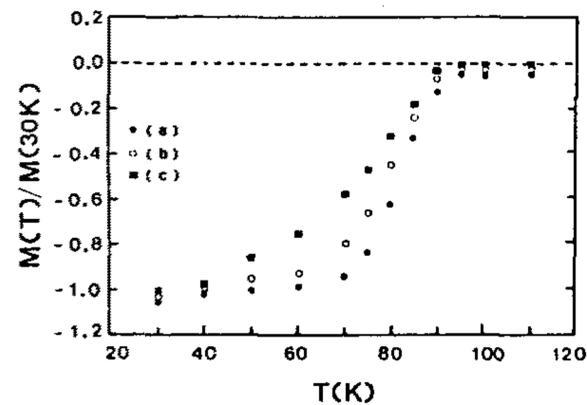


Fig. 5 ac magnetic susceptibility in the field of 100 G as a function of temperature for  $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Sb_xO_y$  pellets with (a)  $x = 0.0$ , (b)  $x = 0.2$  and (c)  $x = 0.4$ .

emission has been shown to be a gauge of valence state of copper level[15]. In Fig. 4(A), the intensity ratios of satellite and main peaks of Cu 2p were not changed for doping  $x = 0$  to 0.4. And above  $x = 0.4$ , the intensity ratio with  $x = 0.4 - 0.6$  was increased up to 0.45 as is known for CuO[15] and the FWHM of spectra was doubly broadened due to the multiplet splitting effects. Figure 4(B) shows the changes in  $Sb\ 3d_{3/2}$  and O 1s states for various doping of  $Sb_2O_3$ . For  $x \geq 0.2$ ,  $Sb\ 3d_{3/2}$  level is appearing of about 539.8 eV corresponding to the binding energy of  $Sb_2O_3$  due to the extracting oxygen. The broad O 1s emission at about 529 - 531 eV is attributed to oxygen atoms in both Cu-O bonds and the impurity phases.

The field cooling magnetic susceptibility measurements obtained for  $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Sb_xO_y$  superconductors for  $x = 0, 0.2, 0.4$  in an applied field of 100 G are shown in Fig. 5. As  $Sb_2O_3$  increases up to  $x = 0.4$ , the transition temperature does not shift to lower temperatures. But the diamagnetic variation becomes broader due to the content of the second phases.

In summary, we found that in  $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Sb_xO_y$  compound antimony does not seem to substitute for any of Y, Ba and Cu atom sites, but generates  $Sb_2O_3$  and the second phase of  $BaCuO_2$  and CuO. The orthorhombic phase remains with increasing  $Sb_2O_3$  up to  $x = 0.4$ , and then the effect levels off. The second phases of  $BaCuO_2$ , CuO and  $Sb_2O_3$  start to appear at  $x = 0.05$  while the amount of  $Y_1Ba_2Cu_3O_y$  phase decreases and completely disappears at  $x = 1.0$  leaving only the second phases. The XPS spectra of Cu and Sb core levels and the magnetic moment measurement show the deterioration of superconductivity due to the doping with  $Sb_2O_3$ .

Acknowledgement - The authors would like to thank the Korean Ministry of Science and Technology for financial support.

#### References

1. J. G. Bednorz and K. A. Muller, Z. Phys. B64, 189(1986).
2. D. W. Murphy, S. Sunshine, R. B. Van Dover, R. J. Cara, B. Botlogg, S. M. Zahurak, and L. F. Schneemeyer, Phys. Rev. Lett. 58, 1988(1987).
3. S. Tsurumi, M. Mikita, T. Iwata, K. Semba and S. Kurihara, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L856(1987).
4. K. Takita, H. Akinage, H. Kotoh, T. Watanabe and Y. Asana, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L845(1987).
5. H. M. Meyer, D. M. Mill, T. J. Wagener, J. II.

- Weaver, C. F. Gallo and K. C. Goretta, *J. Appl. Phys.* **65**, 3130(1989).
6. J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, L. H. Greene, G. W. Hull and E.M. Vogel, *Phys. Rev.* **B36**, 226(1987).
  7. T. Wada, S. Adachi, T. Mihara and R. Inaba, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L706(1987).
  8. Y. Saito, T. Noji, A. Endo, N. Higuchi, K. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L774(1987).
  9. Y. Saito, T. Noji, A. Endo, N. Higuchi, K. Fujimoto, T. Oikawa, A. Hatori and K. Furuse, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L832(1987).
  10. P. S. A. Kumar, S. Mahamuni, A. S. Nigavekar and S. K. Kulkarni, *Solid State Commun.* **75**, 451(1990).
  11. H. Hennig and E. J. Kohlmeyer, *Z. Erzbergbau, Metal-lhuettenw.* **10**, 12(1957).
  12. Z. X. Shen, P. A. P. Lindberg, I. Lindau, W. E. Spicer, C. B. Eom and T. H. Geballe, *Phys. Rev.* **B38**, 7152(1988).
  13. G. Van der Laan, C. Westra, C. Haas and G. A. Sawatsky, *Phys. Rev.* **B23**, 4369(1981).
  14. J. H. Weaver, H. M. Meyer III, Y. Gao, D. Peterson, Z. Fisk and A. Arko, *Phys. Rev.* **B38**, 4668(1988).
  15. Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, *Nature* **332**, 138(1988).

# Superconducting Bi-Sr-Ca-Cu-O films formed by diffusion of metallic bismuth on $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ substrates

Kiejin Lee and Gwangseo Park

Department of Physics, Sogang University, C.P.O. Box 1142, Seoul, Korea

(Received 26 September 1990; accepted for publication 3 December 1990)

The superconducting low  $T_c$   $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  films of  $1\ \mu\text{m}$  in thickness have been prepared on  $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  substrates by thermal evaporation of metallic Bi layer and heat treatment at  $830^\circ\text{C}$  for a few minutes in air. The transition behavior and morphology of the films were studied by resistivity measurements and scanning electron microscopy. The zero resistance temperature  $T_{cz}$  and critical current density  $J_c$  at 70 K were observed to be 78 K and  $10^3\ \text{A}/\text{cm}^2$ , respectively. It is found that the superconducting films are formed by the reaction between liquid phase ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) and solid phase (substrate), and that the dendrite structure is produced in the cross section of the films as it is generally observed in the liquid phase sintering.

Following the discovery of the Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductors,<sup>1</sup> many researchers have focused their efforts on the fabrication of superconducting films for both scientific and technological purposes. A wide variety of techniques have been employed for the fabrication of films of Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor,<sup>2-5</sup> and most of them were applied to MgO and SrTiO<sub>3</sub> single-crystal substrates. However, these crystal substrates are usually produced in small pieces, which gives a limitation in actual device applications. The formation of superconducting films on such substrates as alumina, silicon, and quartz has not been so successful mainly due to interdiffusion and mismatch in thermal expansion coefficients between the substrates and the superconducting films. The problems mentioned above might be solved by using as a substrate the part of the compositions of high  $T_c$  superconductors  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$  ( $n = 1, 2, 3$ ) and  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , such as  $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CuO}_y$ ,<sup>6,7</sup>  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ ,<sup>8</sup> compounds and Cu metal.<sup>9</sup> This method has several advantages: substrates are inexpensive and relatively easy to form into an arbitrary shape in advance, and the interdiffusion at the interface does not degrade but, in fact, produces superconductivity and improves the adhesion of film. As reported in a previous study,<sup>6</sup> the Bi-Sr-Ca-Cu-O films of  $100\ \mu\text{m}$  in thickness with zero resistivity above 100 K had been prepared by diffusion of Bi-Pb-O oxide mixture into Sr-Ca-Cu-O compound substrates and by two-step heat treatment in air at  $830$  and  $850^\circ\text{C}$  for 12 and 6 h, respectively. In this letter, we prepared the Bi-Sr-Ca-Cu-O film by thermal evaporation of metallic Bi layer on  $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  substrates and heat treatment at  $830^\circ\text{C}$ .

The Sr-Ca-Cu-O substrates were prepared by the standard ceramic process. Starting powders of SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, and CuO of reagent grade were weighed to be Sr:Ca:Cu = 2:2:4 in atomic ratio. After sufficiently ball milled, the mixture was calcined at  $900^\circ\text{C}$  for 12 h for two times and then reground. The fine powder was then pressed into pellets with a pressure of  $5\ \text{ton}/\text{cm}^2$ , and the substrates were finally sintered at  $950^\circ\text{C}$  for 24 h. The resulting substrates were found to be a mixture of SrCuO<sub>2</sub>, Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>, and CuO phases by XRD analysis. Metallic Bi

was thermally deposited on  $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  substrates to form  $1\text{-}\mu\text{m}$ -thick films and the composite system was heat treated at  $760\text{--}880^\circ\text{C}$  for 1 min to several hours under air atmosphere. The transition behavior and the microstructure of the films were studied by resistivity measurement and x-ray diffraction (XRD) analysis with Cu  $K\alpha$  radiation, respectively. The morphology of the films during heat treatment was observed by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive x-ray analysis (EDX).

The variation of  $T_c$  with heat treatment temperature was studied by measuring the resistivity of the films sintered at  $760\text{--}880^\circ\text{C}$  for a few minutes and then furnace cooled under air atmosphere. The average heating rate before reaching the sintering temperature was about  $400^\circ\text{C}/\text{h}$ . Figure 1 shows the definite dependence on firing temperature of onset temperature and zero resistance temperature ( $T_{cz}$ ) for the Bi-Sr-Ca-Cu-O film with  $1\ \mu\text{m}$  in thickness. As the sintering temperature increases above

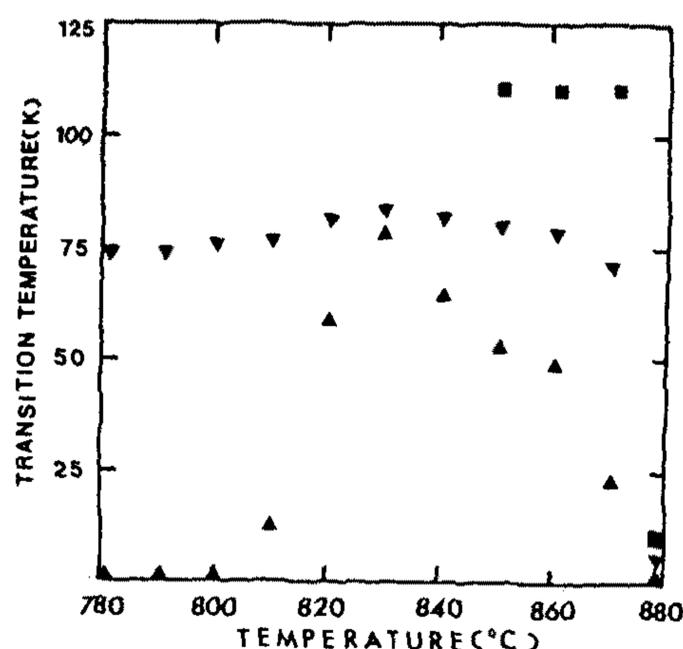


FIG. 1. The transition behavior of the Bi-Sr-Ca-Cu-O films prepared at each heat treatment temperature. The solid triangles represent the onset and zero resistance temperatures of the low  $T_c$  phase and the solid squares show the onset temperatures of the high  $T_c$  phase.

film heat treated at 830 °C in N<sub>2</sub>. The ratio of Bi:Sr:Ca:Cu for the main phase was observed to be 0.374:12.504:4.719:32.311 leaving many Ca-rich clusters with a composition of 0.187:1.625:46.001:2.014 separated from the main phase. From this result, we may conclude that without oxidation metallic Bi simply evaporates and diffusion does not take place as a Bi atom itself but as a Bi<sup>3+</sup> ion in Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> only after reaction with oxygen atoms and that the evaporation of Bi atom seems to expedite the clustering of Ca-rich phase. The optimum sintering temperature of 830 °C seems to be related to the melting point of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (825 °C).

XRD analysis was carried out in order to identify the phase of Bi-Sr-Ca-Cu-O films. Figure 2 shows a diffraction pattern of the film heat treated at 830 °C for a few minutes. Most of the x-ray peaks correspond to the low  $T_c$  Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> phase together with a minor Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>y</sub> substrate phase.

The temperature-dependent diffusion process was studied by observing the morphology of the films. Some SEM photographs of the cross section and surface of the films at each heat treatment temperature under air atmosphere are shown in Fig. 3. The as-deposited metallic film, typically 1 μm in thickness, has a clear boundary and a surface with small pores as shown in Fig. 3(a). Figures 3(b) and 3(c) show the films heat treated at 600 and 800 °C, respectively. As the temperature increases up to 600 °C, the surface becomes rough and bulky due to oxidation. At 800 °C, a plate-like superconducting phase starts to show up. However, the off-stoichiometry due to excessive Bi is observed by EDX analysis on the surface and the connectivity does not seem to be good enough to give a finite  $T_{cz}$ . By the *in-situ* thermogravimetric analysis of the film, we find that the weight decreases until 350 °C by evaporation of metallic Bi and then increases exponentially with temperature until 700 °C by the oxidation of Bi. At 830 °C, Bi ions in the liquid Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diffuse into the substrate grains to yield an ideal stoichiometry and the superconducting grains grow to produce a better connectivity as shown Fig. 3(d), and thus the transition behavior becomes much improved. The uniformity of the layer and the reasonably sharp diffusion front were also observed by the EDX analysis of the depth profile of the superconducting films.

In order to see how the superconducting phase grows as Bi atom diffuses into the substrate, a SEM photograph of the film cross section was taken by focusing the beam on the interface. Figure 4 shows the interface of the film heat-treated at 830 °C for a few minutes in air. The resulting film was about 1 μm thick with plate-like Bi-Sr-Ca-Cu-O grains grown on the substrate grains. The dendrite structure produced by diffusion of Bi into the substrate is clearly seen in Fig. 4. This type of crystallization may be energetically most stable and is generally observed in the reaction of

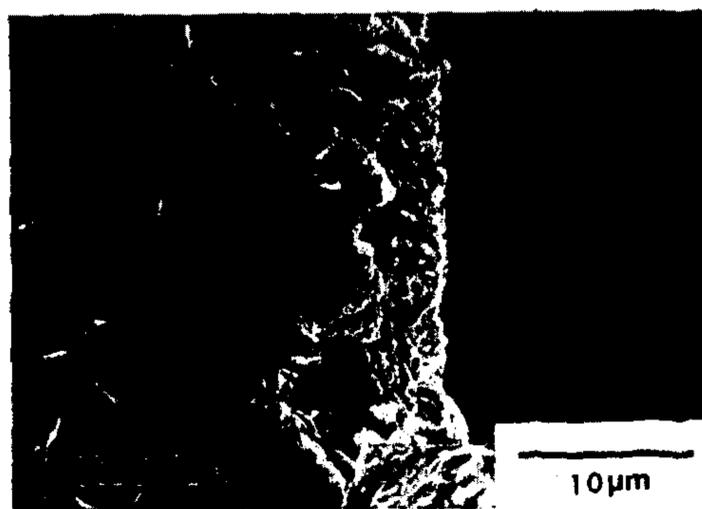


FIG. 4. SEM image of the cross section of the Bi-Sr-Ca-Cu-O film, which was prepared by deposition of Bi of about 0.5 μm thick on Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>y</sub> substrate and heat treated at 830 °C for a few minutes in air atmosphere.

liquid phase (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) with solid phase (substrate). We note that the *c* axis of the microcrystal of the superconducting grain is favorably aligned parallel to the substrate surface. The structure of this film was identified as the 2212 low  $T_c$  phase by XRD, and the  $T_{cz}$  and  $J_c$  at 70 K were 78 K and about 10<sup>3</sup> A/cm<sup>2</sup>, respectively.

In summary, we have prepared Bi-Sr-Ca-Cu-O films typically 1 μm thick on Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>y</sub> substrates by the Bi diffusion method. The best film heat treated at 830 °C for a few minutes in air has shown  $T_{cz}$  at 78 K with a low  $T_c$  phase. In this method the interdiffusion between film and substrate provides an excellent adhesion without any degradation of the superconducting properties. The possibility of a well aligned microstructure of Bi-Sr-Ca-Cu-O grains for higher  $J_c$  is now under investigation by somehow controlling the orientation of the substrate grains.

The authors would like to thank the Korean Ministry of Science and Technology for financial support, and Samsung Advanced Institute of Technology for SEM and XRD measurements.

<sup>1</sup>H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L209 (1988).

<sup>2</sup>H. Nagata, A. Takano, M. Kawaski, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, J. Am. Ceram. Soc. 72, 680 (1988).

<sup>3</sup>C. E. Rice, A. F. J. Levi, R. M. Fleming, P. Marsh, K. W. Baldwin, M. Anzlowar, A. E. White, K. T. Short, S. Nakahara, and H. L. Stormer, Appl. Phys. Lett. 52, 1828 (1988).

<sup>4</sup>T. Nakamori, H. Abe, T. Kanamori, and S. Shibata, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L1265 (1988).

<sup>5</sup>D. Deshmukh, E. W. Rothe, G. P. Reck, T. Kushida, and Z. G. Xu, Appl. Phys. Lett. 53, 2698 (1988).

<sup>6</sup>K. Lee, J. Lee, and G. Park, Jpn. J. Appl. Phys. 29, L1449 (1990).

<sup>7</sup>K. Lee, J. Lee, and G. Park, J. Korean Phys. Soc. 23, 320 (1990).

<sup>8</sup>S. Hur, K. Lee, and G. Park, New Phys. (Korean Phys. Soc.) 30, 186 (1990).

<sup>9</sup>K. Lee, J. Lee, G. Park, B. H. Lee, and D. Seung, J. Korean Phys. Soc. 22, 48 (1989).

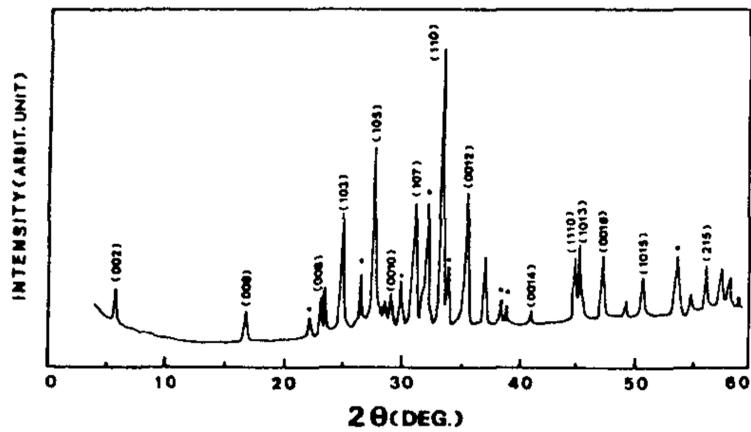


FIG. 2. XRD patterns of Bi-Sr-Ca-Cu-O film heat treated at 830 °C for a few minutes in air atmosphere. The main peaks correspond to the 2212 low  $T_c$  phase and the solid circles indicate the diffraction peaks of the  $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  substrate phase.

800 °C, the  $T_{cz}$  increases rapidly up to 78 K at 830 °C and then decreases slowly, while no finite  $T_{cz}$  was obtained in the temperature range below 800 °C and above 880 °C. For temperatures higher than 830 °C and for sintering times longer than 10 min, the film showed gradually widening transition behavior and eventually a typical semiconducting behavior. For the film heat treated at 880 °C, the resistivity showed a semiconducting behavior which was identified by XRD as a  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_y$  phase. The fact that a finite  $T_{cz}$  cannot be obtained at temperatures below 800 °C even for long sintering time might imply that Bi atom does not diffuse into the substrate until Bi is oxidized to form  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and then  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  melts above 800 °C.

To see this point clearly, we tried heat treatment of the as-deposited film in  $\text{N}_2$  atmosphere and found that the film showed an insulating behavior which was the same as that of substrate itself. EDX analysis was carried out on the

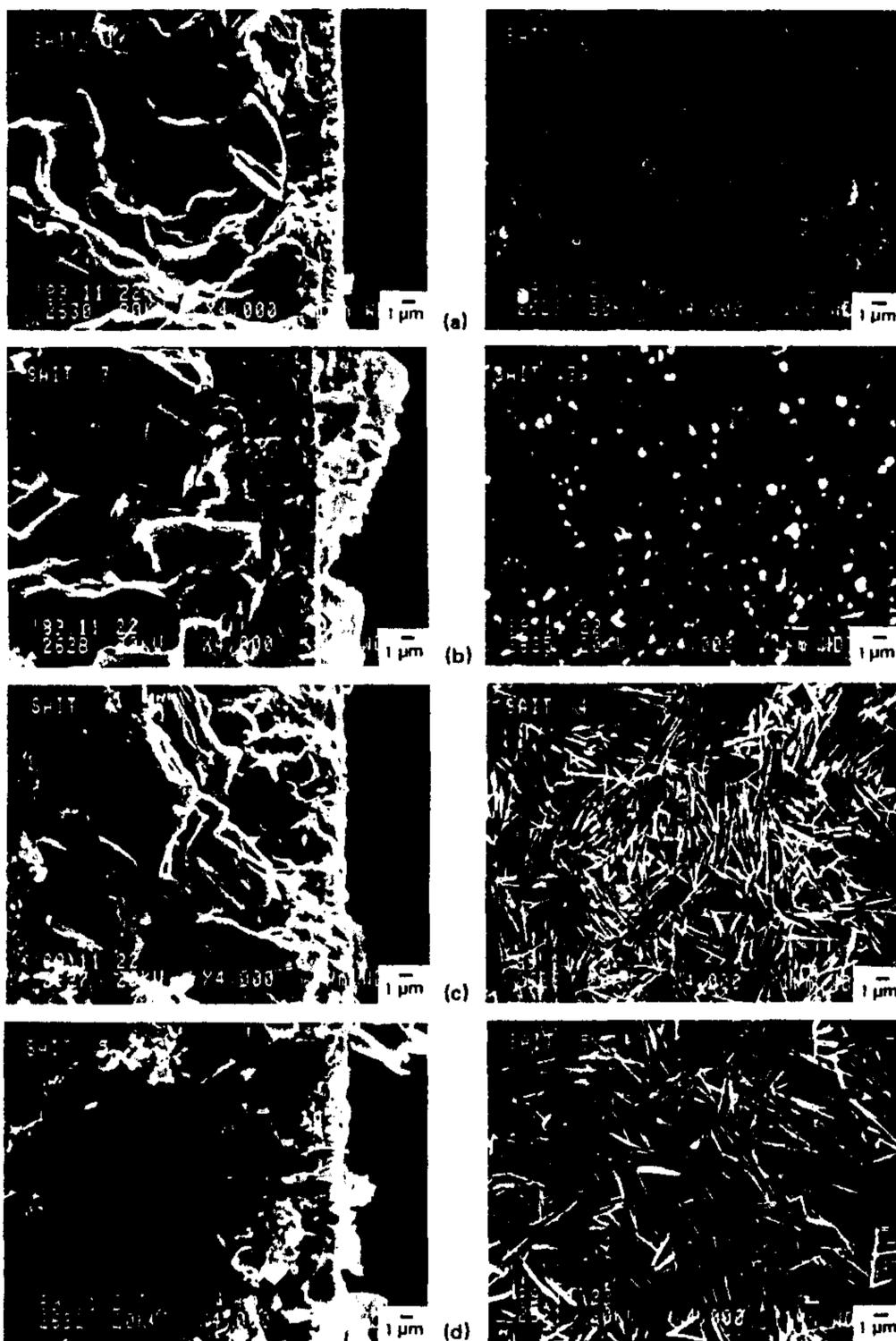


FIG. 3. SEM photographs of the surface and cross section of Bi-Sr-Ca-Cu-O films heat treated for a few minutes in air at various temperatures; (a) ambient temperature, (b) 600 °C, (c) 800 °C, and (d) 830 °C, respectively.

## Patterned Bi-Sr-Ca-Cu-O Films on $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ Substrates by Surface Diffusion of Metallic Bismuth

Kiejun LEE and Gwangseo PARK

Department of Physics, Sogang University, C.P.O. Box 1142, Seoul, Korea

(Received May 15, 1991; accepted for publication June 22, 1991)

A technique which combines the fabrication and patterning of films 1  $\mu\text{m}$  in thickness of the high  $T_c$  superconducting  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$  has been developed. Patterns are generated directly on the Sr-Ca-Cu-O (Sr:Ca:Cu=2:2:4) ceramic substrate using thermal evaporation of metallic bismuth through a mask followed by heat treatment at 830°C for 1 minute in air. Resistivity measurements for a patterned film show an onset to the superconducting state occurring at 85 K with zero resistivity at 79 K.

**KEYWORDS:** patterning, Sr-Ca-Cu-O substrate, surface diffusion process, high  $T_c$   $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$  film

Numerous methods have been reported for accomplishing the patterning of high  $T_c$  superconducting films. These include chemical etching,<sup>1-3)</sup> reactive ion etching,<sup>4)</sup> ion beam milling,<sup>5)</sup> reactive ion beam etching,<sup>6)</sup> high-energy ion implantation,<sup>7)</sup> laser ablation,<sup>8,9)</sup> and lift-off techniques.<sup>10,11)</sup> There is now a great body of literature dealing with film deposition techniques for high  $T_c$  superconductors,<sup>10-13)</sup> and most of them were applied to MgO and  $\text{SrTiO}_3$  single-crystal substrates. However, crystal substrates are usually produced in small pieces, which limits device applications. The formation of superconducting films on substrates such as alumina, silicon and quartz has not been successful, mainly due to interdiffusion and mismatch in thermal expansion coefficients between the substrates and the superconducting films. Instead of single-crystal substrates, we used as substrates the compositions of parts of the high  $T_c$  superconductors  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$  ( $n=1, 2, 3$ ) and  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  such as  $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CuO}_y$ ,<sup>14-16)</sup>  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_y$ ,<sup>17,18)</sup> compounds and Cu metal.<sup>19)</sup> Surface diffusion processing with these substrates has several advantages in the fabrication of high  $T_c$  superconducting films: simplicity, low cost, relative ease in forming an arbitrary shape in advance and improved adhesion due to interdiffusion at the interface. As reported in a previous study,<sup>16)</sup> the  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$  (2212) films of 1  $\mu\text{m}$  in thickness with a zero resistivity at 78 K had been prepared on  $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  substrates by thermal evaporation of the metallic Bi layer and heat treatment at 830°C for a few minutes in air. In this report, we fabricated the patterns of the 2212 high  $T_c$  superconducting films simply and quickly with a metal mask and very basic equipment.

The Sr-Ca-Cu-O substrates were prepared by the standard ceramic process. Starting powders of  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{CuO}$  of reagent grade were weighed to be Sr:Ca:Cu=2:2:4 in an atomic ratio. After sufficient ball milling, the mixture was calcined twice at 900°C for 24 h and then ground. The fine powder was then pressed into pellets with a pressure of 5 ton/cm<sup>2</sup>, and the substrates were finally sintered at 950°C for 24 h. The resulting substrates were found to be a mixture of  $\text{SrCuO}_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  and  $\text{CuO}$  phases by X-ray diffraction (XRD) analysis. In order to fabricate a pattern, metallic

Bi was thermally deposited on this substrate with a thickness of less than 1  $\mu\text{m}$  through a metallic mask, and the composite system was heat treated at 830°C for 1 minute under air atmosphere. The patterning sequence is shown schematically in Fig. 1. The transition behavior and the microstructure of the films were studied by resistivity measurement and XRD with  $\text{CuK}\alpha$  radiation, respectively. The morphology of the films was observed by scanning electron microscopy (SEM) and an optical microscope.

Figure 2 shows an optical micrograph of 300- $\mu\text{m}$ -line pattern with a 2212 film on a  $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  substrate with dimensions of  $11 \times 14 \times 2 \text{ mm}^3$  after heat treatment at 830°C for 1 minute. The black and gray lines indicate the 2212 superconducting lines and  $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  substrate, respectively. This fabrication method gave rather continuous and fairly large-scale patterns, and no effort was made to optimize the process to achieve the finest patterning detail. Lines as narrow as 50  $\mu\text{m}$  have been fashioned

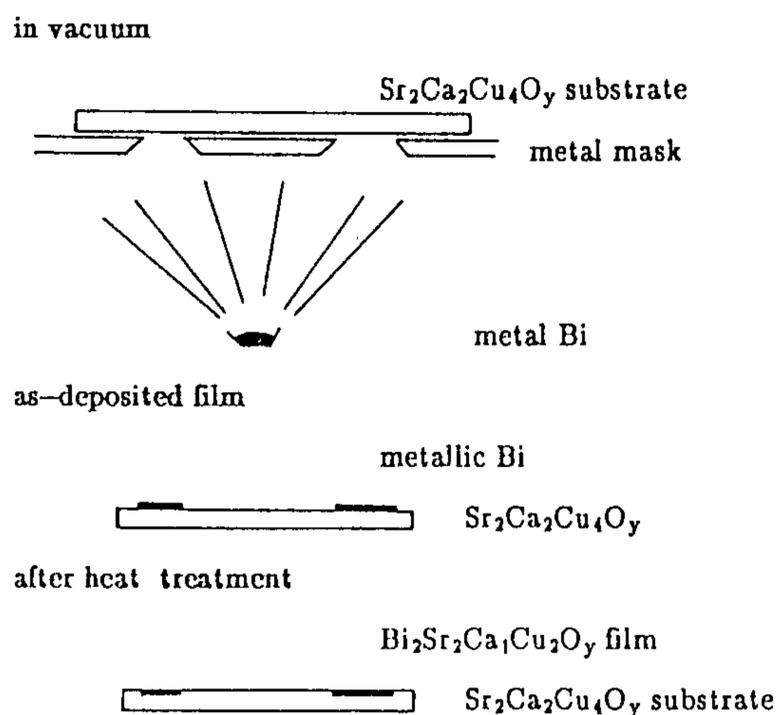


Fig. 1. Processing sequence for 2212 film patterning using surface diffusion of metallic bismuth.



Fig. 2. An optical micrograph of a 2212 pattern using a mask and surface diffusion of metallic bismuth. The background is a Korean bill.

in this manner; their widths, however, are nonuniform due to the limitation of the mask and the surface roughness of the substrates. Figure 3 shows a SEM of the surface of a  $300\text{-}\mu\text{m}$  line after sintering has been completed. The platelike Bi-Sr-Ca-Cu-O grains are developed with an average length of  $2\text{-}3\text{ }\mu\text{m}$ . The structure of these grains was identified by XRD as the 2212 low  $T_c$  phase. We note that the  $c$  axis of the microcrystal of the superconducting grains is favorably aligned parallel to the substrate surface.

When as-deposited film is heat treated, patterned metallic bismuth is oxidized to form a bismuth oxide at about  $700^\circ\text{C}$  and melted at about  $733^\circ\text{C}$ . At the sintering temperature,  $830^\circ\text{C}$ , a chemical reaction takes place between liquid phase  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  substrates, of which the type of reaction is called liquid phase sintering, and finally form a 2212 grains in a very short time. A quick liquid phase reaction of the interface results in a superconducting film which has about  $1\text{ }\mu\text{m}$  in thickness and good adhesion to the substrate.

Figure 4 shows typical resistance versus temperature curves taken from a patterned superconducting line. The onset temperature at  $85\text{ K}$  and zero resistance at  $79\text{ K}$  are observed for the films heat treated at  $830^\circ\text{C}$  for 1 minute. For longer sintering times, the patterned lines show gradually widening transition behavior, and eventually, typical semiconducting behavior. The broad superconducting transition and semiconducting behavior are believed to result due to the off-stoichiometry arising from the long-time diffusion process at the interface.<sup>16)</sup>

In summary, a simple technique for preparing and patterning of superconducting  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  films on a

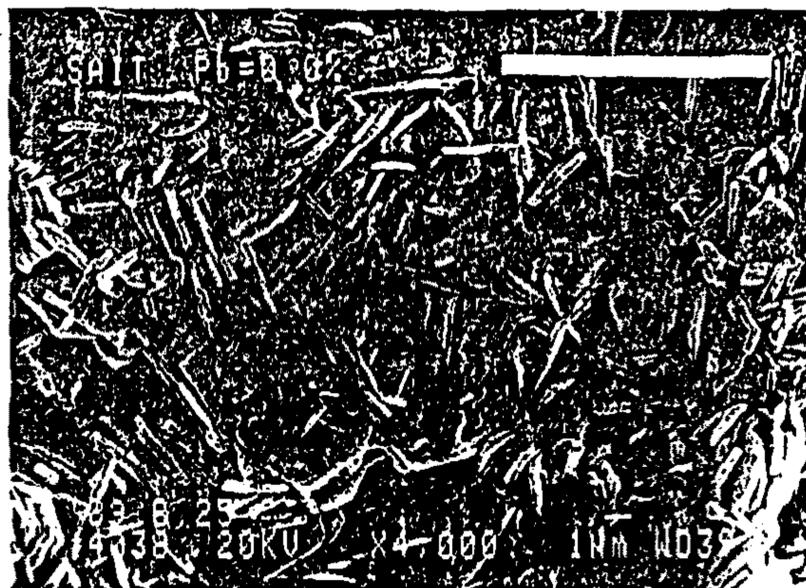


Fig. 3. A SEM micrograph of a  $300\text{-}\mu\text{m}$ -wide 2212 superconducting line. White bar =  $10\text{ }\mu\text{m}$ .

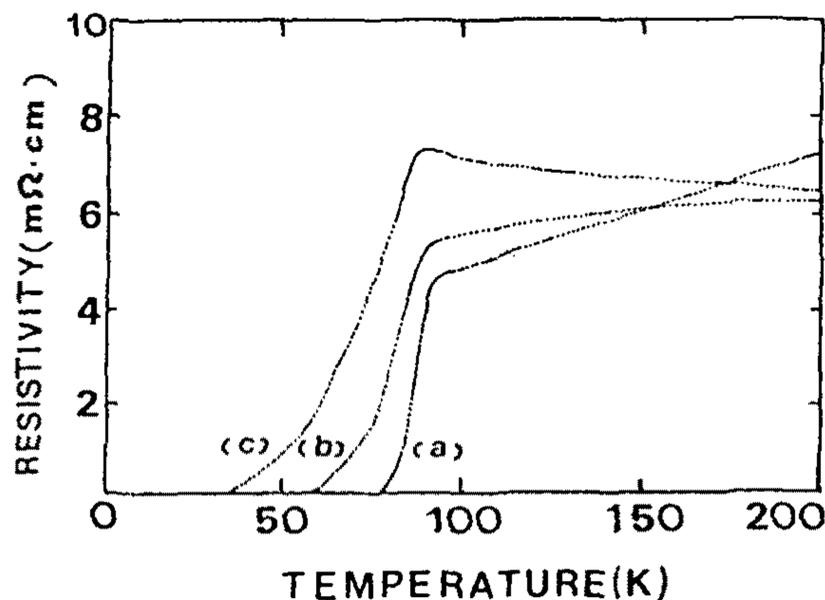


Fig. 4. Resistivity vs temperature for patterned lines of 2212 superconducting films heat treated at  $830^\circ\text{C}$  for (a) 1 min, (b) 10 min and (c) 30 min.

$\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  substrate has been demonstrated by thermal evaporation of metallic Bi through a mask pattern and heat treatment at  $830^\circ\text{C}$  for a few minutes in air. The technique is simple and quick and requires only minimum laboratory facilities, and thus should be easily extendable to many applications. Research efforts are being made to investigate the thermal evaporation of metallic Bi and Pb layers on  $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$  substrates in order to increase the transition temperature.

The authors would like to thank the Korean Ministry of Science and Technology for financial support.

#### References

- 1) H. Nakane, Y. Tarutani, T. Nishino, H. Yamada and U. Kawabe: Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1925.
- 2) M. Gurvitch and A. T. Fiory: Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 1017.
- 3) I. Shih and C. X. Qiu: Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 1523.
- 4) J. W. C. de Vries, B. Dam, M. G. J. Heijman, G. M. Stoffman, M. A. M. Gijs, C. W. Hagen and R. P. Griessen: Appl. Phys.

- Lett. 52 (1988) 1904.
- 5) A. Enokihara, H. Higashino, K. Setsune, T. Mitsuyu and K. Wasa: *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L1521.
  - 6) S. Matsui, N. Takado, H. Tsuge and K. Asakawa: *Appl. Phys. Lett.* 52 (1988) 69.
  - 7) R. H. Koch, C. P. Umbach, G. J. Clark, P. Chaudhari and R. B. Laibowitz: *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 200.
  - 8) M. Scheuermann, C. C. Chi, C. C. Tsuei, D. S. Yee, J. J. Cuomo, R. B. Laibowitz, R. H. Koch, B. Braren, R. Srinivasan and M. M. Plechaty: *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 1951.
  - 9) Arun Inam, X. D. Wu, T. Venkatesan, S. B. Ogale, C. C. Chang and D. Dijkkamp: *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 1112.
  - 10) P. M. Mankiewich, J. H. Scofield, W. J. Skocpol, R. E. Howard, A. H. Dayem and E. Good: *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 1753.
  - 11) G. C. Hilton, E. B. Harris and D. J. Van Harlingen: *Appl. Phys. Lett.* 53 (1988) 1207.
  - 12) H. Nagata, A. Takano, M. Kawasaki, M. Yoshimoto and H. Koinuma: *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 680.
  - 13) C. E. Rice, A. F. J. Levi, R. M. Fleming, P. Marsh, K. W. Baldwin, M. Anzlowar, A. E. White, K. T. Short, S. Nakahara and H. L. Stormer: *Appl. Phys. Lett.* 52 (1988) 1828.
  - 14) K. Lee, J. Lee and G. Park: *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 (1990) L1449.
  - 15) K. Lee, J. Lee and G. Park: *J. Korean Phys. Soc.* 23 (1990) 320.
  - 16) K. Lee and G. Park: *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 1100.
  - 17) L. E. Amatuni, K. Y. Constantinian, A. A. Hakhumian, R. B. Hayrapetian, R. M. Martirosian, K. Lee and G. Park: *Extended Abstracts of the Third International Superconductive Electronics Conference* (Glasgow, Scotland, 1991) p. 505.
  - 18) S. Hur, K. Lee and G. Park: *Sae mulli* 30 (1990) 186 [in Korean].
  - 19) K. Lee, J. Lee, G. Park, B. H. Lee and D. Seung: *J. Korean Phys. Soc.* 22 (1989) 48.

## 알루미나 기판 위에 $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ Buffer층을 이용한 Bi계 초전도막의 제작 특성

송인상 · 이기진 · 박광서  
서강대학교 물리학과

(1990년 10월 19일 받음)

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ 와  $\text{CaCO}_3$ (Bi : Sr : Ca=2 : 2 : 2)의 혼합분말을  $820^\circ\text{C}$ 에서 48시간 하소한 후, organic binder와 혼합하여 구리가  $1\ \mu\text{m}$  이하의 두께로 증착된 알루미나 기판 위에 screen printing 하고,  $850\sim 910^\circ\text{C}$  사이에서 30~90분 동안 액상소결하여 zero 저항이 70 K인  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$  초전도 후막을 얻었다. 생성된 고온 초전도 후막은 두께가  $20\ \mu\text{m}$ 이고  $c$ 축이 기판면에 평행하게 정렬되어 생성되었음을 SEM으로 관찰하였다. X-선 회절, SEM, EDX 분석을 통해 액상소결 전에 구리와 알루미나 사이의 반응에서  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  완충층이  $400^\circ\text{C}$  근방에서 형성되고, 이 완충층이 초전도막 내부로 Al 이온이 확산하는 것을 억제시켜 준다는 사실이 확인되었다.

### I. 서 론

새로운 고온 초전도체의 발견으로 인하여 산화물 초전도체에 대한 연구가 활발히 진행되어, 기본적인 특성 및 물성연구 뿐만 아니라 응용적인 연구분야에서도 상당한 발전을 가져왔다. Bi계 고온 초전도체는 화학식  $\text{Bi}_2\text{Sr}_n\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ 로 표현되며, 전이온도가 12 K( $n=1$ ), 85 K( $n=2$ , low- $T_c$ 상) 그리고 115 K( $n=3$ , high- $T_c$ 상) 3가지 상으로 구분되며, 그들 각각의 결정체 구조는 24.65 Å, 30.70 Å 그리고 37.10 Å의  $c$ 축 길이에 따라 특징 지워진다.<sup>[1]</sup> 이 전이온도가 액체질소 온도 이상으로 올라감에 따라 초전도체를 응용할 수 있는 후·박막연구가 활발히 진행되어 기초연구와 응용 가능성을 높여주는 데 큰 역할을 해오고 있으며, 그 제작방법도 다양해지면서 고온 초전도체 특유의 여러가지 약점들이 어느 정도 보완되고 있다.

초전도막의 제작에는 많은 방법이 도입되어 실험되어 왔으며, 지금도 새로운 방법이 개발되어 실험되고 있다. 그 방법으로 박막 제작에는 electron-beam evaporation,<sup>[5]</sup> sputtering,<sup>[6]</sup> multilayer evaporation,<sup>[7]</sup> molecular beam deposition,<sup>[8]</sup> 및 laser deposition<sup>[9]</sup> 등이 있으며, 후막 제작에는 screen printing, plasma spraying과 침투방법 등이 있다. 이러한 초전도막을 제작하는데 있어서 기판의 선택은 매우 중요한 일이다. 일반적으로 기판이 갖추어야 할 조건으로는 기판과 초전도막의 격자상수 및 열팽창계수가 비슷해야 하고, 그들이

화학적으로 반응하지 않아야 하며 경제성 및 가공성이 좋아야 한다. 단결정 기판인 MgO, SrTiO<sub>3</sub>, sapphire, 등과 다결정 기판인 YSZ 등은 위의 조건들을 만족하나, 이러한 기판들은 성장과 가공이 어렵기 때문에 실제 응용적인 측면에서 여러 가지 제약이 따르고 있다. 이에 반해 응용면에서 널리 활용할 수 있는 알루미나, 실리카와 quartz 등을 기판으로 하여 초전도막을 제작할 때에는 기판과 초전도막 사이에서 계면화학반응이 일어나고, 격자상수 및 열팽창계수의 차이로 인하여 초전도막 내에 미세균열을 일으키고 불순물이 침투하여 만족할 만한 성과를 거두지 못하는 실정이다. 그러나 이들 기판의 활용성이 두드러지기 때문에 단점들을 극복하기 위해 많은 노력이 계속되고 있고, 이러한 노력의 결과로 초전도막과 격자상수 및 열팽창계수가 비슷하고 화학적으로 안정한 물질을 기판에 형성하여 완충층을 형성시킨 후, 이 층 위에 초전도막을 성장시키는 이른바 고온 초전도 다층막이 등장하게 되었다. 기판으로는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[10]</sup> 외에  $\text{Si}^{[11]}$ 과  $\text{GaAs}^{[12]}$  등이 사용되었고, 완충층으로는 YSZ,<sup>[13]</sup>  $\text{BaF}_2$ ,<sup>[14]</sup>  $\text{BaTiO}_3$  및  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ <sup>[15]</sup> 등이 주로 사용되었다.

본 실험에서는 구리와 알루미나의 계면에서  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ 가 형성된다<sup>[16]</sup>는 것에 착안하여, 알루미나 기판 위에  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ 를 완충층으로 형성시키고 액상반응에서 표면화산 방법을 통해 Bi-Sr-Ca-Cu-O 초전도막을 형성하였다. 알루미나 위에 구리를 진공증착하고 다시 그 위에 구리원소가 빠진 Bi계 초전도 물질성분인  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,

$\text{CaCO}_3$ 의 혼합분말을 하소한 후 screen printing하여 얻은 시편을 열처리하여 온도에 따른  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ 층의 생성 과정과 초진도 후막의 구조적, 전기적 특성을 관찰하였다.

## II. 실험

본 실험에서 사용한 기판은 다결정 알루미나(99.5%) 판 위에 금속구리(99.9%) 알갱이를 진공증착 방법으로 약  $0.7\ \mu\text{m}$  두께로 증착하여 사용하였다. 우선 구리와 알루미나의 경계면에서 이들의 온도에 따른 반응을 관찰하기 위하여 기판을 공기 분위기에서 분당  $5^\circ\text{C}$ 씩 올리고  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ 에서 각각 1분씩 유지시킨 후 로냉(furnace cooling)하였다. 구리와 알루미나가 반응을 하기 시작하는 온도와 생성되는 물질을 XRD로 분석하였고, 생성물질의 미세형태를 SEM으로 관찰하였다.

기판 위에 입혀주는 분말은 가루상태의  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (99.9%),  $\text{SrCO}_3$ (98%),  $\text{CaCO}_3$ (99.5%)를 2 : 2 : 2의 몰비로 평량하여 에틸알콜과 함께 섞어 zirconia ball이 담긴 polyethylene container에 넣고 48시간 동안 wet milling한 후 건조하여  $820^\circ\text{C}$  공기 중에서 48시간 하소한 후 뿔아서 분말상태로 만들었다. 시편제작은 하소한 분말가루를 적당량의 organic binder(ethyl cellulose를 용매인 dethylene glycole mono-n-butyle ether acetate에 녹인 것)와 섞어서 구리를 증착시킨 알루미나 위에 screen printing 방법에 의해 coating하였다. 이와 아울러 완충층의 역할을 비교 관찰하기 위하여 Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 2 : 3의 몰비로 평량하여  $800^\circ\text{C}$ 에서 48시간 하소하여 뿔은 다음  $850^\circ\text{C}$ 에서 48시간 3회 소결한 후 곱게 갈아서 적당량의 organic binder와 잘 섞어서 구리가 입혀지지 않은 알루미나 기판 위에 얇게 입혀 주었다. 이와 같이 만든 시료를 분당  $5^\circ\text{C}$ 씩 올리면서  $200^\circ\text{C}$ 에서 3시간 유지시켜 1차로 organic binder를 날려 보내고  $600^\circ\text{C}$ 에서 1시간 유지시켜 2차로 완전히 날려 보내는 과정을 거쳤다. 그리고 소결은  $850\sim 910^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 하였으며 소결시간은 10분에서 90분까지 변화시켰다. 이렇게 하여 얻은 시료의 온도에 따른 저항은 4단자법으로, 후막의 구조는 XRD와 SEM으로 그리고 성분별 깊이에 따른 양은 EDX로 각각 분석하였다.

## III. 결과 및 논의

본 실험에서는 먼저 알루미나와 구리의 경계면에서

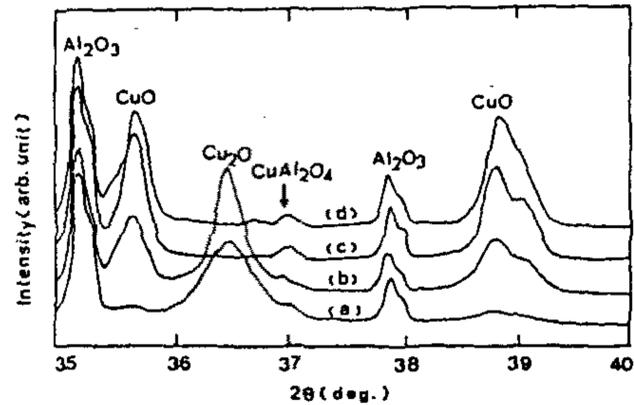


그림 1.  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 시편을  $400\sim 800^\circ\text{C}$ 의 각 온도에서 1분간 유지시킨 후 로냉시킨  $\text{CuO}/\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 XRD. (a)  $400^\circ\text{C}$ , (b)  $500^\circ\text{C}$ , (c)  $600^\circ\text{C}$ , (d)  $800^\circ\text{C}$ .

이들이 반응하여  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  완충층을 형성하는 과정과 그 층의 온도에 따른 변화를 관찰하였다. 진공증착기에서 구리를 알루미나 위에  $0.7\ \mu\text{m}$  두께로 thermal evaporation시킨  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 공기 중에서 분당  $5^\circ\text{C}$ 씩 올려  $400\sim 800^\circ\text{C}$  사이의 각각의 온도에서 1분씩 유지시킨 후, 전원을 끈 상태의 로에서 상온까지 냉각시켰다. 그림 1은  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 각각의 온도에서 열처리하여 얻은  $\text{CuO}/\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 표면을 XRD로 관찰한 결과인데 세 가지 상이 동시에 나타나는  $2\theta = 35\sim 40^\circ$  구간만을 나타내어 비교하였다. 우선  $\text{Al}_2\text{O}_3$  peak들은 온도 증가에 따라 크기가 거의 변하지 않는 것으로 보아 표면으로 침투되는 불순물상으로서의 peak가 아니고 기판자체의 peak로 판단된다. 구리막은  $300^\circ\text{C}$  근방에서 산화되어  $\text{Cu}_2\text{O}$ 가 형성 공기 중에서 산소를 공급받아  $400\sim 600^\circ\text{C}$  사이에서  $\text{CuO}$ 로 변하며, 이 과정에서 산화된 구리( $\text{CuO}$ 와  $\text{Cu}_2\text{O}$ )는 알루미나와  $300^\circ\text{C}$  이상에서 반응하기 시작하여  $400^\circ\text{C}$ 에서  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ 를 형성한다.  $400^\circ\text{C}$ 부터 형성된  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  peak( $2\theta = 37.0^\circ$ )는 온도가  $800^\circ\text{C}$  이상 올라가도 안정한 상태로 남아있는 것을 알 수 있다. 그리고  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 를  $300^\circ\text{C}$ 에서 1시간 이상 유지시켰을 경우에도  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  peak가 나타나는 것으로 보아 산화구리와 알루미나는  $300^\circ\text{C}$  이하에서부터 반응하여  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ 를 만들음을 알 수 있다. 그림 2는  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 를  $400^\circ\text{C}$ 에서 1분간 유지시킨 후 로냉시킨 시편의 단면을 SEM으로 본 것이다. 표면은 약  $2\ \mu\text{m}$ 의 산화된 구리층이며, 산화구리와 알루미나 사이에 새로운 층( $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ )이 형성됨을 볼 수 있고, 이 층의 두께는  $0.5\ \mu\text{m}$  정도이다. 또, 이 층의 두께는  $800^\circ\text{C}$ 까지 올라가도 변하지 않음을 SEM으로 확인할 수 있는데, 이로써 일단  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ 가 안정된 구조로 형성되어 완충층을 만들면 알루미늄 이온과 구리 이온이

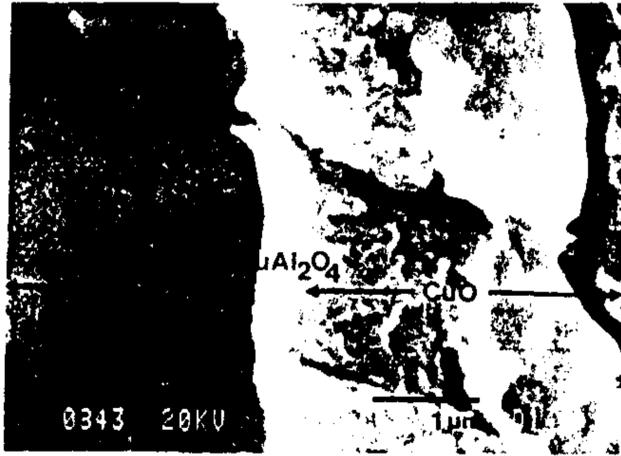


그림 2. Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 시편을 400°C에서 1분간 유지시킨 후 포빙시키 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 완충층이 형성된 CuO/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 단면 SEM 사진.

그 층을 침투하지 못하는 것으로 생각된다

그림 3은 구리가 증착된 알루미늄 기판 위에 하소된 Bi-Sr-Ca-O 분말을 coating한 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 860°C와 890°C에서 30분 동안 소결하여 얻은 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 초전도 후막의 구조를 XRD로 관찰한 결과이다. 주 peak가 2θ=5.8°, 23.2°, 29.0°과 35.1°에서 나타나는 low-T<sub>c</sub>상이 대부분이고 미량의 high-T<sub>c</sub>상과 확인되지 않은 불순물상이 함께 존재한다. 더 높은 소결온도(860~910°C)에서는 low-T<sub>c</sub>의 주 peak들이 상대적으로 크게 나타나고 불순물상의 peak들이 작아지지만 저항특성은 오히려 약간 나빠지는 경향을 보였다(그림 4 참조).

CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 완충층의 사용 유무에 따른 초전도 특성의 차이를 보기 위하여 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 잘 알려진 high-T<sub>c</sub> 초전도 분말을 알루미늄에 직접 입혀준 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 동시에 860°C에서 30분간 공기 중에서 열처리하여 XRD 및 저항을 측정하여 비교하였다. 일반적으로 알루미늄 기판 위에 초전도막을 직접 형성시키려 할 때 Al 이온은 환동성이 좋아서 400°C에서도 초전도막으로 깊숙히 침투하여 들어가 막의 초전도성을 저하시키는 것으로 보고되고 있다. 특히 우선 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 표면에서 찍은 XRD에 알루미늄으로부터 확산되어 올라온 Al 이온 때문에 2θ=27.6°, 32.6°, 33.0°과 38.9°에서 나타나는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 peak들이 보이나, Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 불순물 peak가 거의 없는 것으로 보아 Al 이온은 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 완충층에 의하여 차단되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 저항특성의 측정결과 그림 4에서 볼 수 있듯이 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 완충층을 사용하였을 경우에는[그림 4(a)] 저항이 온도가 내려감에 따라 감

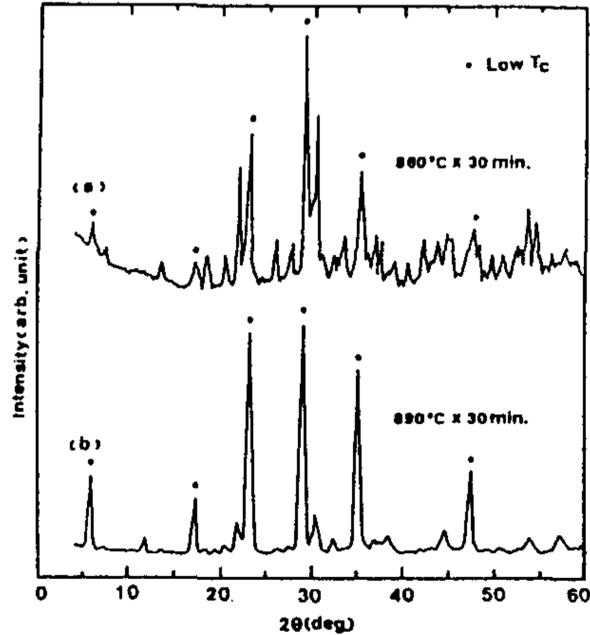


그림 3. Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 시편을 열처리하여 얻은 초전도막의 XRD. (a) 860°C에서 30분간 (b) 890°C에서 30분간.

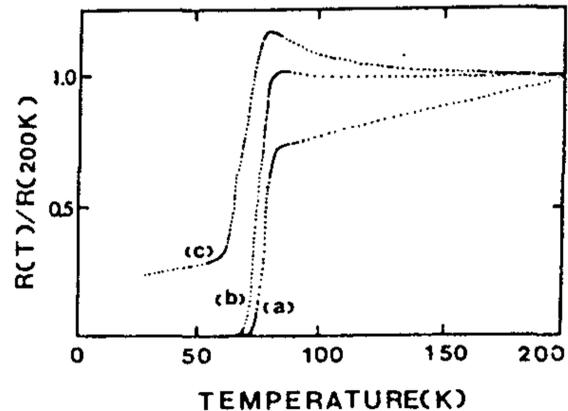


그림 4. 초전도막의 저항특성. (a) Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 860°C에서 30분간 열처리하여 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 완충층이 형성된 경우. (b) (a) 시편을 890°C에서 30분간 열처리한 후. (c) Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 시편을 860°C에서 30분간 열처리하여 완충층이 형성되지 않은 경우.

소하다가 80 K 근방에서 급격히 감소하고 70 K에서 저항이 zero가 되는 반면, CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 완충층을 사용하지 않았을 경우에는[그림 4(c)] 온도가 내려감에 따라 저항이 증가하는 추세를 보이다가 70 K 근방에서 급격히 감소하나 온도가 15 K까지 내려가도 저항이 zero가 되지 않는다. 따라서 XRD 및 저항특성으로 보아 알루미늄 표면의 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>층은 초전도성을 저해하는 Al 이온의 침투를 효과적으로 막아주는 것을 알 수 있다.

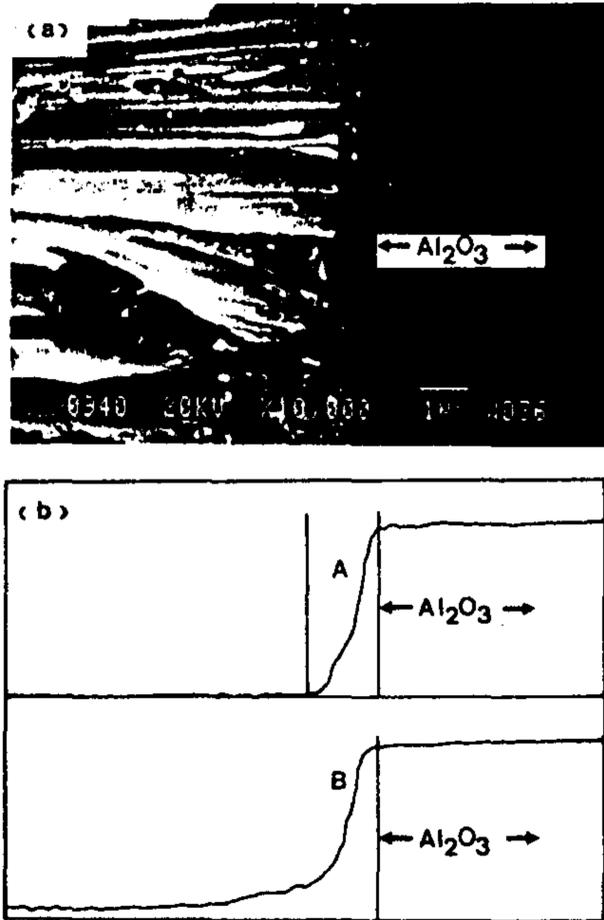


그림 5. (a) 860°C에서 30분간 열처리하여 얻은  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_7/\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 단면 SEM 사진, (b) A : (a)의 경우 Al 원소에 대한 EDX line profile, B :  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  : 860°C에서 30분간 열처리하여 얻은 시편의 단면에 대한 Al 원소의 line profile. (a), (b)의 경우 길이 scale은 동일한.

그림 5(a)는  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{O}_7/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 860°C에서 30분간 열처리하여 얻은  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_7/\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  초전도 후막의 단면 사진인데 시편의 표면 부위에 형성된  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_7$  (low- $T_c$ ) 상의 잉여와 알루미늄과 금속구리가 반응하여 형성된  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  완충층, 그리고 알루미늄 기판의 세 부분으로 확연히 구분할 수 있다. 미세조직을 통해 볼 때 초전도 후막의 두께는 20  $\mu\text{m}$  정도였고, 초전도 입계들은  $c$ 축 방향으로 길게 성장하여 표면과 평행하게 배열되어 있다. 이는 열처리하는 과정에서 완충층을 형성하고 남은 완충층 표면의  $\text{Cu}$ 와 용융된  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  그리고 하소된  $\text{Sr-Ca-O}$  복합상들이 애상반응을 하여  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$  초전도체를 만드는 과정에서 초전도와  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  완충층의 격자구조에 관계가 있을 것으로 생각된다. 높은 입계진류밀도를 갖기 위해서는 입계들의  $c$ 축이 표

면에 수직하게 배열되어야 하고 이와같은 개선은 몇 가지가 보고된 바 있으나<sup>18,19)</sup> 그 원인규명이 아직 명확하지 않으며 이 문제에 대한 지속적인 연구가 필요하다.

그림 5(b)는 Al 이온 침투에 대한  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  완충층의 효과를 직접 EDX로 확인하기 위해  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{O}_7/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 860°C에서 30분간 열처리한 시편의 단면을 Al 이온에 대하여 line profile한 결과이다.  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  완충층을 형성시켰을 경우에는 [그림 5(a), (b) A] Al 이온의 양이 완충층과 초전도막 사이에서 상대적으로 급격한 변화를 보이면서 초전도막에서는 거의 나타나지 않는 반면, 완충층을 사용하지 않았을 경우에는 [그림 5(b)B] Al 이온이 일반적인 확산형태로 초전도막으로 깊숙히 침투해 들어가는 것이 확인되었다. 아울러 EDX 분석에서 Cu 이온의 양은 초전도막에서 일정하게 존재하는 것으로 보아 열처리하는 과정에서 Cu 이온은 발라준 coating powder 속으로 균일하게 침투하여 초전도체 구조를 형성함을 알 수 있다.

#### IV. 결 론

이상의 실험에서 알루미늄과 고온 초전도막 사이에  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  완충층을 형성하였을 경우에는 Al 이온의 침투를 효과적으로 막아주어  $T_c(\text{zero})$ 가 70 K이고 초전도 입계들이  $c$ 축으로 표면과 평행하게 성장된 고온 초전도 후막을 얻을 수 있었으나, 완충층을 사용하지 않았을 경우에는 Al 이온이 표면까지 침투하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$  불순물상으로 존재하기 때문에 초전도성을 깨는 것이 확인되었다. 시편의 열처리온도와 시간은  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 가 녹아서 침투가 가능한 온도와 시간이면 고온 초전도 후막이 형성될 수 있다는 것이 XRD 분석과 저항특성 측정을 통하여 확인되었으며 860°C에서 30분간 열처리한 경우가 가장 적당한 소결조건이었다.  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  완충층은 300°C 이상에서 산화구리와 알루미늄이 반응하여 형성되기 시작하여 400°C에서 거의 형성되며, 초전도막이 형성되기 시작하는 온도에서는 이미  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ 층의 형성이 완료되어 안정된 상태로 남아있어 Al 이온이 초전도막으로 침투하는 것을 막아주어 초전도막이 형성된다는 것을 XRD와 EDX로 확인할 수 있었다.

본 연구에서 제작한 고온 초전도막은 screen printing 방법에 의해 후막으로 제작하였으나 앞으로 microelectronics 분야에 실용화하기 위하여  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{O}_7$ 의 분말을  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  표면에 균일하고 얇게 (<1  $\mu\text{m}$ ) 입혀주어 고온초전도 바막을 제작하고 입계온도나 입계진류밀도 등

의 초전도 특성을 향상시키는 연구가 진행 중에 있다.

감사의 글

본 논문은 과학기술처의 특정과제 연구비 지원에 의한 결과이고, 본 연구에서 시료들의 XRD 분석과 SEM 사진 촬영 및 EDX 분석에 협조와 논의를 해주신 삼성종합기술원 분석팀의 이종식씨께 감사함을 드립니다.

참 고 문 헌

[1] H. Meada, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L209(1988).

[2] M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhry and A. W. Sleight, *Science*, **239**, 1015(1988).

[3] J. M. Trascon, Y. Lepage, P. Barboux, B. G. Bagley, L. H. Greene, W. R. Mckinnon, G. W. Hull, M. Girond and D. M. Hwang, *Phys. Rev.* **B37**, 9382 (1988).

[4] S. Sugai, H. Takagi, S. Uchida and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 1290(1988).

[5] B. Oh, M. Naito, S. Arnason, P. Rosenthal, R. Barton, M. R. Beasley, T. H. Geballe, R. H. Hammond and A. Kapitulnik, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 852(1987).

[6] Y. Enomoto, T. Murakami, M. Suzuki and K. Moriwaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1248(1987).

[7] Z. L. Bao, F. R. Wang, Q. P. Jiang, S. Z. Wang, Z. Y. Ye, K. Wu, C. Y. Li and D. L. Yin, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 946(1987).

[8] J. Kwo, T. C. Hsieh, R. M. Fleming, M. Hong, S. H. Riou, B. A. Davidson and L. C. Feldman, *Phys. Rev.* **B36**, 4039(1987).

[9] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean and M. Croft, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 619(1987)

[10] A. Stamper, D. W. Greve, D. Wong and T. E. Schlesinger, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 20(1988).

[11] P. Berberich, J. Tate, W. Dietsche and H. Kinder, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 925(1988).

[12] K. Mizuno, M. Miyauchi, K. Setsune and K. Wasa, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 383(1989).

[13] M. Migliuolo, A. K. Stampen, D. W. Greve and T. E. Schlesinger, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 859(1989).

[14] F. Radpoun, R. Singh, S. Sinha, A. M. Tulpie, P. Chou, R. P. S. Thakur, M. Rahmati, N. J. Hsu and A. Kumar, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 2479(1989).

[15] X. D. Wu, A. Inam, M. S. Hedge, B. Wilkens, C. C. Chang, D. M. Hwang, L. Nazar, T. Venkatesam, S. Miura, S. Matsubara, Y. Miyasaka and N. Sh. Hata, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 754(1989).

[16] N. Mott, *Phys. Today* **31**, 42(1987).

[17] P. Madakson, J. J. Cuomo, D. S. Yee, R. A. Roy and G. Scillia, *J. Appl. Phys.* **63**, 2046(1988).

[18] H. Sekine, K. Inoue and H. Maeda, *J. Appl. Phys.* **66**, 2762(1989).

[19] M. R. Tseng, J. J. Chu, Y. T. Huang and P. T. Wu, *J. Appl. Phys.* **67**, 2657(1990).

High-T<sub>c</sub> Superconducting Bi-Sr-Ca-Cu-O Films on the Alumina Substrates with CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Buffer Layer

Insang SONG, Keijin LEE and Gwangseo PARK  
Department of Physics, Sogang University, Seoul 121-742

(Received : October 19, 1990)

Superconducting Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> films have been prepared by screen printing of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub> and CaCO<sub>3</sub>(Bi : Sr : Ca=2 : 2 : 2) mixed powders on Cu deposited alumina substrates. Copper layers of less than 1 μm in thickness were deposited on alumina substrates by thermal evaporation. During heating at temperature above 400°C, CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> buffer layers were formed by interaction between copper films and alumina. For the samples sintered at 850~910°C for 30~90 min in air, XRD, SEM, EDX and resistivity measurements were carried out to study the effects of the CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> buffer layer and the properties of superconducting films. It was found that the buffer layer acted as a barrier to suppress the interdiffusion of Al ions into the superconducting films, and that the superconducting grains were crystallized with the c-axis parallel to the substrate surface.