

# $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.6}\text{O}_y$ 소결체의 초전도 현상

## Superconducting Phenomena of the $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.6}\text{O}_y$ Systems

박용필\*, 황교영\*\*, 이준웅\*

(Park Yong-Pil, Hwang Gyo-Young, Lee Joon-Ung)

### 요 약

본 논문에서는  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.6}\text{O}_y$  ( $x=0\sim 0.5$ )로 조성된 분말의 최적 하소온도를 결정하고 시편의 최적 소결온도를 규명하기 위하여 열분석을 하였다.

또, 단일상의 고온 초전도체를 제작하기 위하여 열처리 온도, 시간 및 Pb 함량 변화에 따라 제작된 시편의 미세구조, 조성, 전기저항 및 전류밀도를 측정하여 상호 연관성을 종합적으로 분석, 검토하여 상변이에 관한 원인을 규명하고자 하였다.

또한, 실용화 전 단계로서 임계특성 해석을 위하여 성형조건을 변화시켜 시편을 제작, 전류밀도값을 측정하였다.

### ABSTRACT

In  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.6}\text{O}_y$  ( $x=0\sim 0.5$ ) systems, thermal analyses were performed to obviously define optimal firing and sintering conditions.

To obtain information on the behavior of high- $T_c$  phase with the variation of firing condition and Pb contents, we analyze the SEM, EDAX, XRD, electrical resistance and critical current density systematically. And so, we present the information to fabricated single phase superconductor.

Also, in order to enhance critical current density, samples were made according to pressing conditions.

---

\*광운대학교 전기공학과

\*\*서울산업대학 실험실습과

### 1. 서 론

1986년 Bednorz와 Muller에 의해 La-Ba-Cu-O 산화물로부터 30[K]이상의 임계온도를 갖는 초전도체가 합성된 이래<sup>1)</sup> 보다 높은 임계온도와 보다 안정된 초전도체를 개발하기 위하여 많은 연구가 이루어지고 있다.<sup>2~9)</sup>

그 결과로 1987년 Chu 교수에 의해 임계온도가 90[K]에 이르는 Y-Ba-Cu-O 고온 초전도체가,<sup>2)</sup> 1988년에는 Bi-Sr-Ca-Cu-O 산화물로부터 임계온도 110[K]의 초전도체가,<sup>3~4)</sup> 그리고 뒤이어 임계온도 120[K]의 Tl-Ca-Ba-Cu-O 초전도체가 개발되었다.<sup>5)</sup>

임계온도와 임계전류밀도가 높고 안정된 초전도체를 개발하기 위한 노력은 계속 되고 있으나 이런 많은 연구 결과에도 불구하고 아직까지 각종 초전도체의 물성이 완전하게 규명되지 않고 있는 실정이다.

본 연구에서는 (Bi<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3.6</sub>O<sub>y</sub>(x=0~0.5) system의 최적화소온도 및 최적 소결온도를 결정하기 위하여 시차열분석과 X선 회절패턴 분석을 하였다.

또한 단일상의 고온 초전도체를 제작하기 위하여 조성, 열처리 조건 및 성형 압력을 변화시킨 시편을 제작하여 주사 전자현미경 사진, X선 회절패턴, EDAX, 전기저항 및 전류밀도를 측정, 비교, 분석하였다.

### 2. 실험

#### 2-1. 시편제작

본 연구에서는 4N 이상의 고순도를 갖는 Aldrich Chemical Co.(U.S.A.)제품의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>,

CaCO<sub>3</sub>, CuO 및 PbO 분말을 사용, 그림 1과 같이 고상반응법(solid state reaction method)으로 시편을 제작하였다.

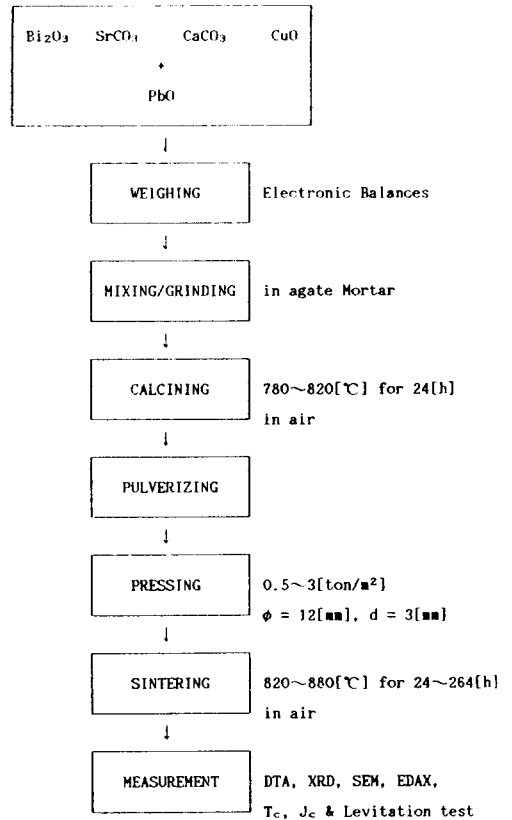


그림 1. 시편 제작

Fig. 1. Sample preparation.

먼저 분말을 (Bi<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3.6</sub>O<sub>y</sub>(x=0~0.5)의 조성을 갖도록 10<sup>-3</sup>[g]까지 미세하게 칭량하였으며 이들 분말을 혼합하여 780~850 [°C]의 각각 다른 온도로 공기중에서 24[h] 하소시켰다. 하소 분말은 재분쇄하여 직경 12[mm], 두께 3[mm]의 원판 형태로 성형하였으며 성형시 압력은 0.5~3[ton/cm<sup>2</sup>]로 변화를 주었다. 성형한 시편은 공기중에서 온도와 시간을 각각 820~

880[°C] 및 24~264[h]로 변화시키면서 소결한 후 공기중에서 급냉시켰다.

### 2-2. 최적 하소 및 소결온도의 결정

Pb 함량 변화에 따라 조성된 분말의 최적 하소온도를 결정하기 위하여 시차열분석(DTA; HARROP LABORATORIES, DT-716, TA-700)을 하였으며, 또한 Pb 함량과 소결온도를 변화시켜 제작한 시편을 관측온도 25~1000[°C], 승온속도 10[°C/min]로 시차열분석하여 최적 소결온도를 결정하였다.

### 2-3. 미세구조 및 조성분석

Pb 함량, 소결온도 및 시간을 변화시켜 제작한 시편의 파단면을 주사 전자현미경(SEM; JEOL JSM-35CF)으로 관측하였으며 그 조성을 EDAX(LINK ANALYTICAL, AN 10/85S)로 분석하였다. 또한, 시편에서 고온상(high T<sub>c</sub> phase) 및 저온상(low T<sub>c</sub> phase)의 거동을 관찰하기 위하여 X선 회절(XRD; RIGAKU, RAD-C)패턴을 분석 하였다.

### 2-4. 임계온도 및 전류밀도의 측정

시편을 약 1x1x10[mm<sup>3</sup>]인 직육면체 형태로 다이아몬드 절단기를 사용, 절단한 후 A.C 4단자법(TINSLEY 5840D)으로 임계온도를 측정하였으며 이때 측정전류는 1[mA]로 하였다.

또한 임계 전류밀도는 액체질소 온도하에서 자장을 가하지 않은 상태에서 4단자법으로 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 검토

### 3-1. 하소온도의 결정

그림 2는 (Bi<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3.6</sub>O<sub>y</sub>(x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)혼합 분말에 대한 시차열분석 결과이다.

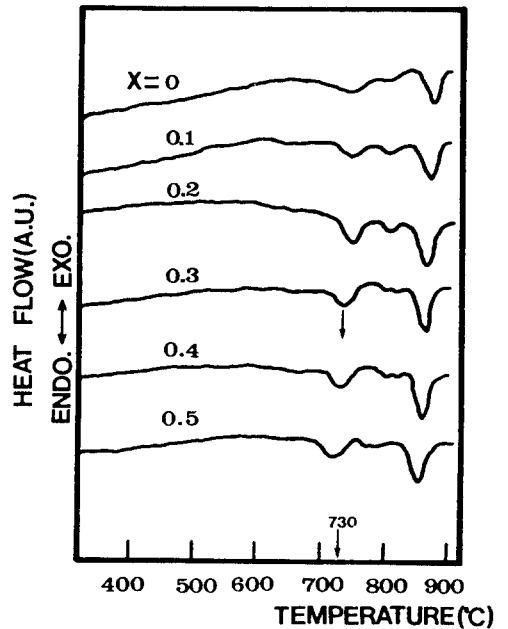


그림 2. (Bi<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3.6</sub>O<sub>y</sub>분말의 시차열 분석 곡선

Fig. 2. DTA curves of the mixed powder of raw materials.

그림에서 2개의 흡열피크가 관측되는데 730[°C] 부근의 피크는 혼합분말 중 탄소의 분해로 인해 나타나는 피크이며, 855[°C] 근처의 피크는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 용융으로 인한 흡열피크이다.

또한, Pb함량이 증가함에 따라 이 두 피크들의 위치는 낮은 온도 쪽으로 이동하고 있음을 알 수 있는데, Pb를 첨가하지 않은 BiSrCaCuO계에서 고온상 형성의 최적 열처리 온도를 Sumiy-

ama, Kijima 등이 870[°C]로 보고하고 있음을<sup>8,9)</sup> 비교할때, Pb 함량의 변화가 분말의 열처리 온도에 큰 영향을 주고 있음을 확인할 수 있다.

시차열분석 결과를 고려할 때 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 용융이 일어나지 않는 온도를 maximum 하소온도로 정하는 것이 타당하다고 생각되어, 본 실험에서는 780~850[°C]의 온도범위에서 혼합분말을 하소하여 비교, 분석하였다.

그림 3은 Pb 함량을 0.3으로 하여 780, 800, 820 및 850[°C]의 온도로 각각 24[h] 하소한 분말에 대한 X선 회절패턴이다.

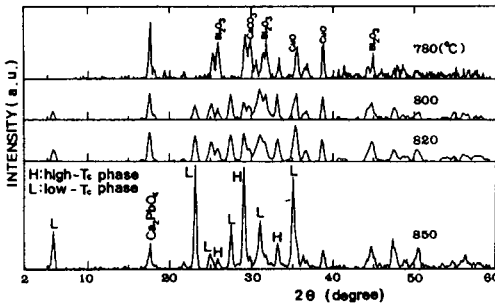


그림 3. 하소온도에 따른 혼합분말의 X선 회절 패턴

Fig. 3. XRD patterns for mixed powders calcined at 780~850[°C].

780[°C]에서 하소한 혼합분말은 원시료가 반응하지 않은 상태로 존재하며, 800[°C] 및 820[°C]에서 하소한 분말에서는 피크의 위치나 강도에는 거의 차이가 없이 주로 저온상으로 구성되어 있음을 확인할 수 있다. 850[°C]에서 하소한 분말의 경우에는 피크의 강도가 현저하게 증가하고 780~820[°C]의 하소온도에서 관찰할 수 없던 고온상의 피크 역시 강하게 나타나고 있다. 이는 Bi와 Pb가 부분적으로 액상반응하여 고온상과 저온상이 혼합된 상태로 존재

하고 있음을 나타내고 있는데, 전반적으로 저온상의 피크가 지배적이며 장시간 소결할 경우 고온상과 함께 성장하는 저온상의 제거가 매우 어려운 과제임을 시사하고 있다.

시차열분석과 X선 회절패턴 분석결과, 분말의 하소온도로 780[°C] 및 850[°C]는 부적합한 것으로 판단되며 800~820[°C] 범위의 온도가 하소에 적합한 것으로 생각된다. 특히 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 용융점을 고려하여 본 실험에서는 하소온도를 820[°C]로 결정하였다.

### 3-2. 소결온도의 결정

시편의 소결온도를 결정하기 위해서 Pb 함량에 따른 용융점 변화를 시차열분석으로 관찰하였다. 그림 4는 소결온도 845[°C]에서 264[h] 소결한 각 시편의 시차열분석 결과이다.

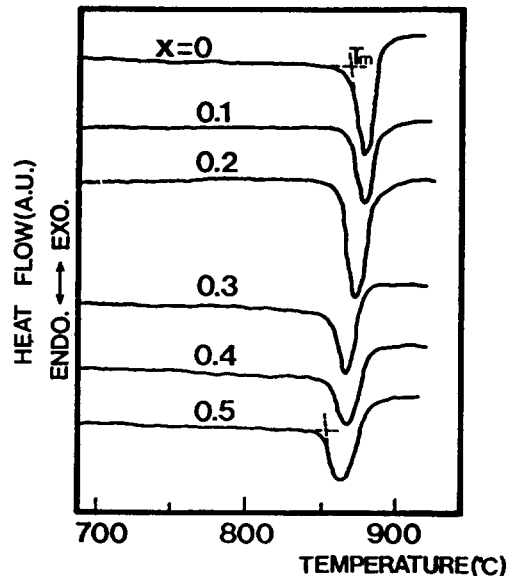


그림 4. Pb 함량 변화에 따른 시편의 시차열분석 곡선

Fig. 4. DTA curves for the samples of Pb contents 0~0.5.

혼합 분말에서 볼 수 있던 2개의 피크와는 달리 시편의 용융에 의한 단일 흡열피크만을 관찰할 수가 있으며 Pb 함량이 증가함에 따라 용융온도( $T_m$ )가 일률적으로 880[°C]에서 860[°C]로 낮아짐을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서는 Pb 함량을 0.3으로 고정시킨 후 소결온도를 용융점으로부터 내려가며 소결한 결과 880~855[°C]사이의 온도에서 소결한 시편들은 소결과정 중 용융되었으며, 850~820[°C]의 온도범위에서 소결한 시편은 용융되지 않았다. 용융되지 않은 시편을 분쇄한 분말을 시차열분석하여 그림 5에 나타냈다.

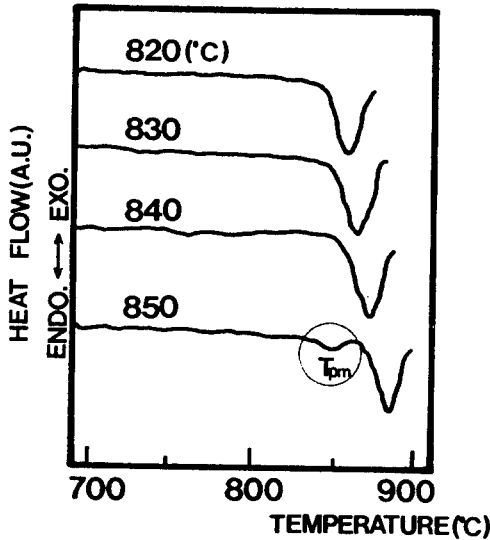


그림 5. 820~850[°C]/24[h] 소결한 시편의 시차열분석 곡선

Fig. 5. DTA curves of the samples sintered at 820~850[°C] for 24[h].

그림에서 820, 830 및 840[°C]의 온도로 소결한 시편들은 단일 흡열피크를 나타내고 있으나 850[°C]에서 소결한 시편만 유일하게 두 개의

흡열피크를 보여주고 있는데, 곡선으로부터 부분용융 반응이 일어나는 온도( $T_{pm}$ )는 약 843[°C]였다. 고온상의 초전도체를 제작하기 위해서는 시편이 용융되지 않고,  $T_{pm}$  이상의 값으로 소결온도를 결정해야하므로 본 실험에서는 소결온도를 845[°C]로 결정하였다.

### 3-3. 미세구조 및 조성분석

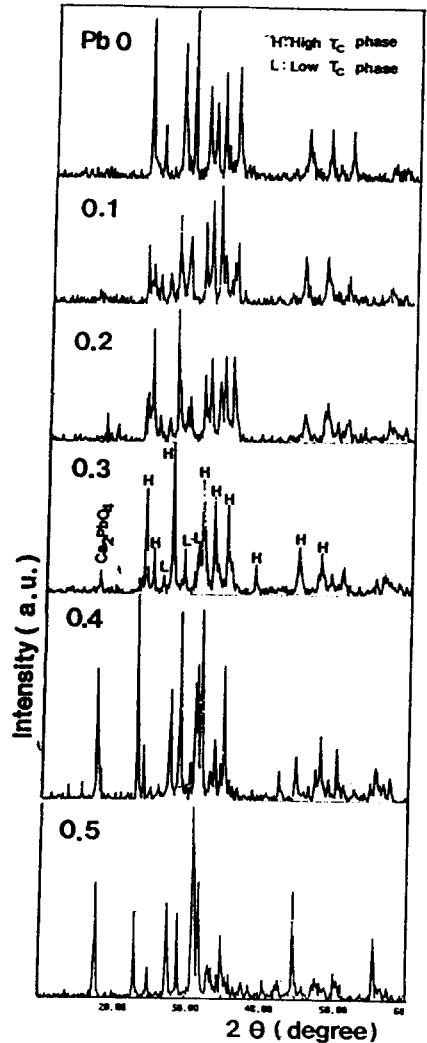


그림 6. Pb 함량에 따른 X선회절 패턴  
Fig. 6. XRD patterns for  $(Bi_{1-x}Pb_x)_2Sr_2Ca_2Cu_{3.6}O_y$  ( $x=0\sim0.5$ ) samples.

그림 6은 845[°C]에서 264[h] 소결한 시편의 분말에 대한 X선 회절 패턴이다.

Pb 함량이 증가함에 따라 고온상의 상대강도가 강해지는 것을 알 수 있으나 Pb 함량이 0.4이상인 경우 저온상과 Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>상(2θ=17.8°)의 증가를 관찰할 수가 있다. 즉, Pb 함량 0.2~0.3을 경계로하여 저온상과 Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>상의 상대강도가 강해지고 있음을 알 수 있는데, 이는 Pb 첨가에 의해 Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>상이 생성되고 이 상이 저온상을 고온상으로 전환시키는 역할을 하는 것으로 사료된다.

따라서, 본 실험에서는 Pb 0.4 및 0.5를 첨가한 경우 함량이 과다하여 미반응한 Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>의 회절피크가 Pb 함량 증가에 따라 상대적으로 강하게 나타나는 것으로 생각되며, 고온상의 파괴분율이 많은 초전도체를 제작하기 위해서는 Pb 함량 0.2~0.3이 가장 적당하다고 판단된다.

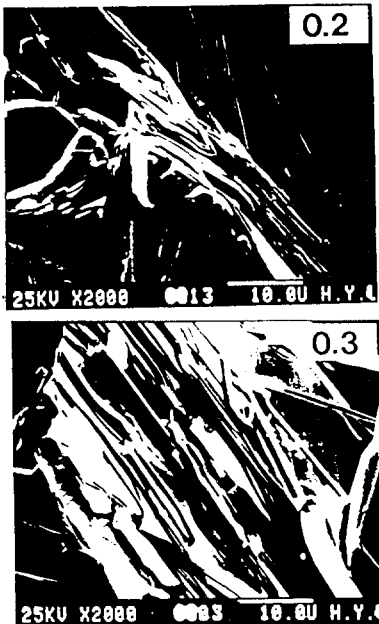


사진 1. Pb 함량에 따른 주사전자현미경 사진  
Photo 1. SEM for the samples of Pb contents 0.2, 0.3.

Pb함량이 0.2 및 0.3인 경우의 미세구조를 비교 관찰하기 위해 주사 전자현미경을 사용해 시편의 파단면을 2000배의 배율로 관찰하였는데 사진 1이 각각에 대한 주사 전자현미경 사진이다.

사진에서 Pb 함량이 0.2인 경우가 0.3인 경우에 비해 판상결정의 크기가 조금 작고 그 조성을 분석해보면 시료 전반부를 통해 큰 차이는 아니지만 Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>의 존재를 확인할 수 있는데, Pb 함량이 0.3인 경우가 사진에서 볼 수 있듯이 결정성장 면에서 우수하다고 생각된다.

따라서 소결시간 변화에 따른 특성을 고찰하기 위해 Pb 함량을 0.3, 소결시간을 24~264[h]으로 변화시켜 제작한 시편을 분쇄한 분말의 X선 회절패턴을 비교하였다.

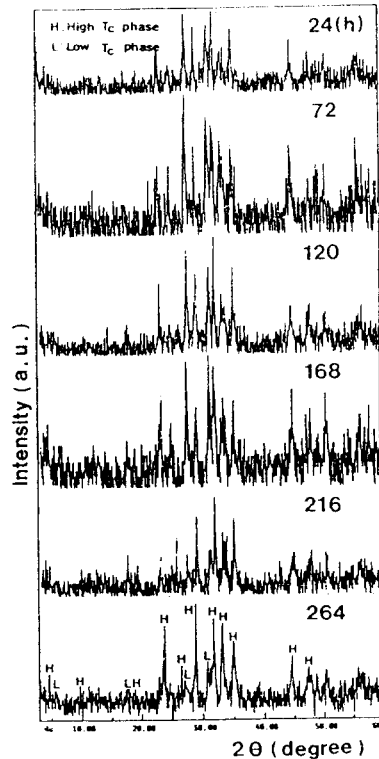


그림 7. 소결시간에 따른 X선 회절패턴  
Fig. 7. XRD patterns of the samples sintered for various periods of time.

그림 7에서 소결시간이 증가함에 따라 고온상을 나타내는 피크의 상대강도가 현저하게 커지고 있음을 알 수 있으며, 소결시간이 216[h] 이상인 경우 X선 회절패턴으로는 고온상과 저온상의 비율에는 큰 차이가 없는 것으로 나타난다. 즉, Pb 함량이 0.3인 경우 고온상이 차지하는 비율이 가장 크며 소결시간이 216[h] 이상인 경우 고온상의 성장이 잘 이뤄지고 있음을 확인할 수 있다.

미세구조를 통해 결정성장 상태를 확인하기 위하여 소결시간에 따른 주사 전자현미경 사진을 사진 2에 나타냈다.

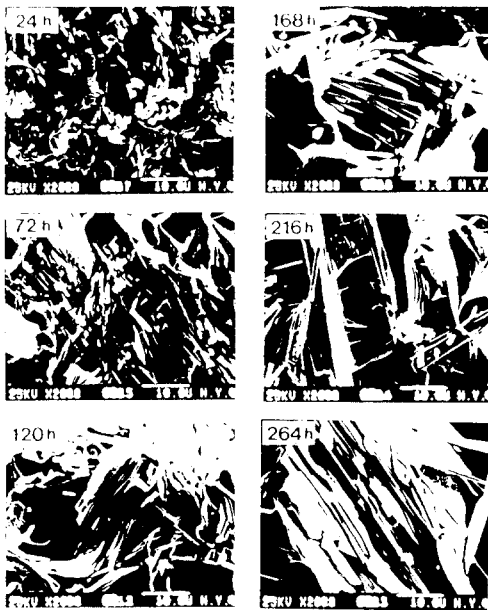


사진 2. 소결시간에 따른 주사전자현미경 사진  
Photo 2. SEM for the samples sintered for various periods of time.

소결시간 72[h] 이하인 경우에는 입자 성장이 잘 이뤄지지않아 둥근 형태의 입자들을 관찰할

수 있으며, 소결시간이 증가함에 따라 입자들의 크기도 커지고 형태도 판상으로 성장함을 알 수 있다.

특히 소결시간이 264[h]인 경우 시료 전반부를 통해 수십 [μm]의 거대한 결정을 관찰할 수 있다. 주사 전자현미경 사진을 통해 나타나는 판상의 결정과 판상 이외 부분들의 조성을 확인하기 위하여 EDAX 분석을 한 결과가 그림 8이다.

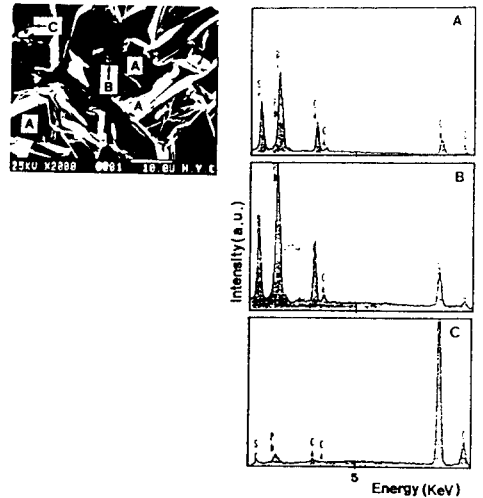


그림 8. 시편 각 부분의 EDAX 패턴

Fig. 8. EDAX patterns for each part of sample.

그림으로부터 고온상을 나타내는 판상부분 (A)는 Bi, Sr, Ca, Cu의 복합영역으로 분석되어지며, (B) 및 (C)는 미반응한 Cu 화합물과  $Ca_2PbO_4$  영역으로 구분되어지는데 Pb함량이 0.2~0.3인 경우와, 소결시간의 증가에 따라 복합영역이 차지하는 부피분율이 증가되어 시료 전반부를 구성함을 알 수 있다.

따라서 X선 회절 패턴, 주사 전자현미경 사진 그리고 EDAX를 통해 시편을 분석한 결과 고

온상의 부피분율이 큰 초전도체를 제작하기 위해서는 Pb 함량이 0.2~0.3인 것이 적당한 것으로 사료되며 고온상을 이루는 판상결정의 조성은 Bi, Sr, Ca, Cu가 복합적으로 구성되고 있음도 알 수 있다.

3-4. 전기적 특성조사

3-4-1. 전기저항 측정

그림 9는 Pb 함량변화에 따른  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2}\text{Cu}_{3.6}\text{O}_y$  system의 전기저항을 측정된 것으로 소결온도 845[°C], 소결시간 264[h]으로 하여 임계온도( $T_c$ )를 비교하였다.

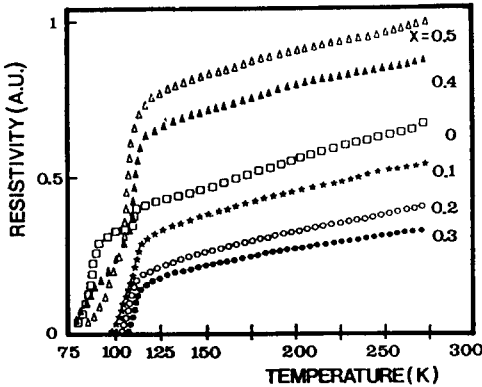


그림 9. Pb 함량 변화에 따른 전기저항  
Fig. 9. Electrical resistivity for the samples of Pb contents 0~0.5.

Pb가 포함되지 않는 시편에서는 110[K]와 80 [K] 부근에서 두번의 전이를 하며, 액체질소 온도(77K)에서는  $T_c$ 가 0인 점이 관측되지 않는다.

Pb함량이 증가함에 따라  $T_c$ 가 상승하여 Pb 0.3인 경우 임계온도는 108[K]에 달하지만 Pb 함량이 0.4, 0.5인 경우 역시 액체질소 온도 하에서는 저항값이 0이 되지 않고 있다. 이 현상은

X선 회절패턴 분석 결과를 통해서 고온상 분포의 비율이 Pb 0.2~0.3을 경계로 감소하는 것과 잘 일치하고 있다. 특히 Pb 함량이 0.3인 경우 임계온도값이 108[K]에 달하고 있어 Pb 함량이 0.2인 경우의 105[K]보다 3[K]가 높은 결과를 얻었는데 이는 X선 회절패턴 분석이나 주사 전자현미경 사진에서 별로 차이가 없었던 두 시편을 비교할 수 있게 해준다.

또한, Pb가 포함되지 않은 시편에서 볼 수 있는 전이폭이 Pb가 적당량 포함됨에 따라 사라진 것을 알 수 있는데, 이는 Pb를 첨가하지 않은 Bi계열에서 제작이 어려웠던 고온 단일상을 Pb를 첨가함으로써 용이하게 제작할 수 있음을 시사하고 있다.

그림 10은 Pb 함량이 0.3인 시편을 소결시간에 따라 측정된 전기저항 값이다. 소결시간 24[h]인 시편은 측정온도를 하강시킴에 따라 저항값이 서서히 증가하는 반도체 성질이 나타나다가 2차 전이되면서 저항값이 감소하며, 72[h] 소결한 시편은 이와같은 특성은 사라졌으나 역시 2개의 전이온도를 나타내고 있다.

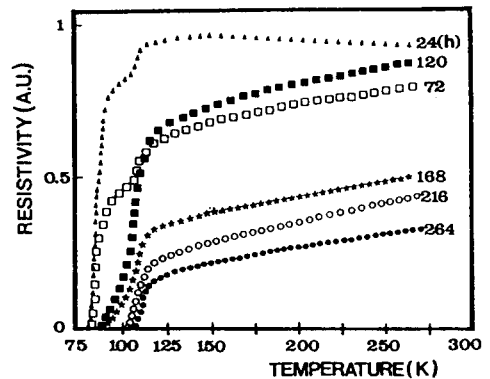


그림 10. 소결시간 변화에 따른 전기저항  
Fig. 10. Electrical resistivity for samples sintered at 845[°C] for 24~264[h].



이 현상은 소결시간이 짧은 경우 X선 회절 패턴과 주사 전자현미경 사진을 통해서 분석할 수 있었던 고온상과 저온상이 혼합되어 존재함을 재확인할 수 있게 해준다.

소결시간을 늘려감에 따라 임계온도의 값은 현저하게 상승하여 264[h] 소결한 시편의 경우 임계온도가 가장 높은 108[K]를 나타내고 있으며 저항을 역시 소결시간이 증가함에 따라 감소하고 있음을 확인할 수 있다.

### 3-4-2. 임계전류밀도의 측정

Bi계열의 고온 초전도체를 실용화하기 위해서는 Bi계 초전도체가 가지고 있는 취약점인 임계 전류밀도( $J_c$ )를 향상시켜야 하는 것이 과제이다. 연구자들에 의해 보고되는  $J_c$  값이 대체로 낮은 이유는 고온상을 이루는 판상결정들 사이의 weak link가 원인이 되어 전류 흐름이 연속적이지 못함에 있는 것으로 판단된다. 따라서, 본 연구에서는 결정의 배열을 고려하여 성형시 시편에 가해주는 압력을 0.5~3[ton/cm<sup>2</sup>]로 변화시켜 임계 전류밀도를 측정하였다.

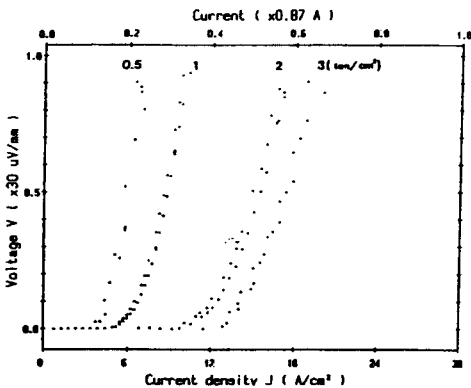


그림 11. 성형조건에 따른 임계전류밀도

Fig. 11. Critical current density for the samples with pressing conditions.

그림 11은 Pb 함량 0.3, 소결온도 845[°C], 소결시간 264[h]으로하고 성형조건을 변화시킨 시편의 전류밀도를 측정된 결과로, 성형압력이 증가함에 따라 전류밀도가 증가하여 그 최고치가 13.3[A/cm<sup>2</sup>]로 측정되는데 실용화를 위해서는 좀더 많은 연구가 이루어져야 한다고 생각된다.

### 3-4-3. Levitation 현상의 관측

시편의 완전 반자성을 확인하기 위해 시편을 액체질소로 냉각시킨 후 Sm-Co자석을 사용하여 부상 유무를 확인한 결과 소결시간이 120[h] 이상인 시편에서 양호한 부상을 확인할 수 있었다.

## 4. 결 론

(Bi<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3.6</sub>O<sub>y</sub>(x=0.~0.5)소결체로부터

- 1) 최적 하소온도를 결정하기 위해 혼합분말에 대해 시차열분석 및 X선회절패턴을 분석한 결과, 하소온도는 800~820[°C]가 적당하며 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 용융온도를 고려하여 820[°C]가 가장 최적의 하소온도로 생각된다.
- 2) 열분석 결과 시편의 부분용융이 이뤄지는 온도는 843[°C] 부근이며, 최적 소결온도는 시편이 용융되지 않고 부분용융 반응이 일어나는 온도인 845[°C]가 타당하다고 사료된다.
- 3) 미세구조, X선 회절패턴 그리고 전기 저항의 관계를 비교 분석할 때 (Bi<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3.6</sub>O<sub>y</sub>(x=0~0.5) 초전도체는 얇은 판상 결정들이 고온상 형성에 기여하며, EDAX분석결과 고온상을 나타내는 판상결정은 Bi, Pb,

Sr, Ca, Cu의 복합구조임을 알 수 있었다. 또한 Pb 함량이 0.3인 경우 가장 양호한 초전도체를 제작할 수 있었다.

- 4) 소결시간을 증가시키며 전기저항을 측정할 결과, 소결시간이 증가함에 따라 임계온도는 상승하였으며 시편을 845[°C]의 온도에서 264[h] 소결하여 임계온도 108[K]인 고온 초전도체를 제작할 수 있었다.
- 5) 성형압력을 변화시켜 임계 전류밀도값을 측정할 결과 성형시의 압력이 증가함에 따라 임계 전류밀도는 증가하였으며, 3[ton/cm<sup>2</sup>]의 압력으로 성형한 시편의 임계전류 밀도는 13.3[A/cm<sup>2</sup>]였다.
- 6) 소결시간이 120[h] 이상인 시편에서는 양호한 Levitation 현상을 확인할 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- 1) J.G. Bednorz and K.A. Muller, *Z.Phys.* **B64**, 189~193 (1986)
  - 2) M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R. J. Meng, L. Gao, Z.J. Haang, Y.Q. Wang and C.W. Chu, *Phys.Rev. Lett.* **58**, ~908~910 (1987)
  - 3) H. Maeda, T. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano : *Jpn.J.Appl.Phys.*,L.209~210 (1988)
  - 4) M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii, and H. Mazaki *Jpn.J. Appl.Phys*, **27**, L1041 (1988)
  - 5) Z.Z. Sheng and A.M. Hermann, *Nature*, **332**, (6160),138~139 (1988)
  - 6) S. Jin, T.H. Tiefel, R.C. Sherwoos, G.W. Kammlhoff and S.M. Zahurak, *Appl.Phys.Lett*, **51**,943~945 (1987)
  - 7) 이준웅 외 : 신 전기전자재료, 동명사, 150~169 (1989)
  - 8) A. Sumiyama, T. Yoshitomi, H. Ende, J. Tsuchiya, N. Kijima, M. Mizuno and Y. Oguri : *Jpn. J.Appl.Phys*, **27**, L542 (1988)
  - 9) N. Kijima, H. Endo, J. Tsuchiya, A. Sumiyama, M. Miauno, and Y. Oguri : *Jpn.J.Appl.Phys*, **27**, L821 (1988)
- (1991년 3월 29일 접수)