

용융체 침투법으로 제조한 YBCO 산화물에서 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 결정립 내 Y_2BaCuO_5 입자분포

김찬중 · 이동만 · 지영아 · 박해웅* · 홍계원

한국원자력연구소 기능성재료연구

*한국기술교육대학 신소재공학과

Y_2BaCuO_5 Distribution within $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Grains of Melt Infiltration Processed YBCO Oxides

Chan-Joong Kim, Dong-Man Lee, Young A. Jee, Hai-Woong Park* and Gye-Won Hong

Functional Materials Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, P. O.

Box 105, Yusong, Taejeon, 305-353

*Department of Materials Engineering, Korea University of Technology and Education,

P. O. Box 55, Chonan, Chungnam, 330-860

(Received November 14, 2000)

Abstract Distribution of Y_2BaCuO_5 (211) particles within $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (123) grains of melt infiltration processed YBCO oxides was investigated. Processing parameters were a temperature, atmosphere (air and O_2) and initial 211 size. The 211 particles were distributed randomly within the 123 grains when the initial 211 size was large, while they made x-like pattern and/or butterfly-like patterns when the 211 size was small. The 211 patterns were more clearly observed in the samples prepared at higher temperatures and under O_2 atmosphere. The 211 distribution was explained in terms of the interfacial energy relationship among the solid, particle and melt.

1. 서 론

산화물 초전도체는 일반 세라믹 가공공정으로 제조할 수 있다. 분말을 가압하여 일정온도에서 가열 유지하는 고상 소결법으로 초전도체를 제조하면 미세한 결정립으로 구성된 다결정 소결조직이 얻어진다. 그러나 이 공정으로 제조한 초전도체의 임계전류 밀도나 자기부상력은 결정입계의 약접합 때문에 응용 가능한 수준에 미치지 못한다. 사방정 결정구조인 $YBa_2Cu_3O_x$ (123) 초전도체는 결정구조의 c 축 방향으로의 임계전류밀도가 a, b 축 방향에 비해 훨씬 작다.¹⁾ 또한, 결정 내에서 전자가 상호 이동할 수 있는 거리인 coherence length가 짧아서 초전도 전류가 결정입계를 넘어서 흐르기 어렵고, 이로 인해 c축 방향으로 입계의 약접합 현상이 유발된다. 따라서, 입계가 많고 입자들의 결정방위가 무작위적으로 배열

되어 있는 소결조직에서는 좋은 물성을 기대하기 어렵다.

초전도체의 임계전류밀도를 향상시키려면 입계의 면적을 최소한으로 줄이고, 특히 전류가 흐르는 방향에 c 축이 놓이지 않게 하여야 한다. 용융공정²⁾은 이러한 관점에서 소결공정의 단점을 상당부분 개선하였다. 이 공정은 초전도 재료를 일단 녹였다가 다시 재결정시키는 방법으로, 용융된 상태에서 온도구배를 주어 서서히 응고시켜 온도구배의 방향으로 단결정이 형성되게 하는 공정이다. 그림 1의 상태에서 알 수 있듯이, 123 성형체를 포징반응 온도 이상의 온도로 가열하면 123 상이 Y_2BaCuO_5 (211)과 액상으로 부분 용융된다. 이 영역에서 적당히 유지 후, 서서히 냉각하면 입자크기가 크고 한 방향으로 배열된 집합조직을 얻을 수 있다.

용융공정으로 제조한 초전도체는 미세조직 관점에

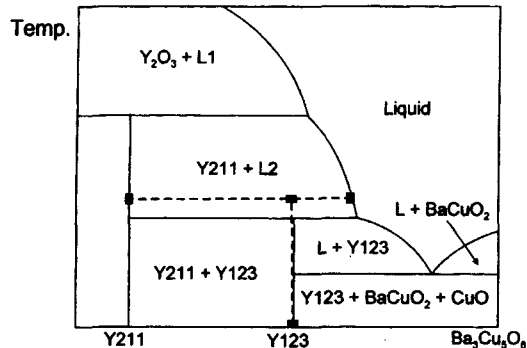


Fig. 1. Pseudo-binary phase diagram of 211-123-011

서 두 가지 장점을 갖는다. 첫 번째로 입자들이 c 축 방향으로 적층되므로 약접합의 원인이 되는 고각입계의 생성이 억제된다.²⁾ c 축으로 적층된 방향으로의 전류밀도는 10^4 - 10^5 A/cm²로 매우 높았다.²⁾ 두 번째로, 211과 액상으로 부분 용융된 상태에서 다시 123가 형성되는 과정에서 미반응된 211 입자들이 123 결정립 내에 포획된다.³⁾ 포획된 211 입자들은 123의 미세조직을 향상시키며, 정확한 기구는 판명되지 않았지만, 플럭스 피닝(flux pinning)에도 기여하여 임계전류밀도, 기계적 성질과 자기 부상력을 향상시키는 것으로 알려져 있다.⁴⁾ 물성을 향상하려면 123 결정에 포획되는 211 입자의 양과 크기, 그 분포를 조절하는 것이 중요하다. 211 입도 분포에 관한 초기의 미세조직 연구⁵⁻¹⁰⁾에 의하면, 용융공정으로 제조한 123 결정립의 211 분포는 매우 불균질하였다. 211 입자들은 123 결정 내 특정방위로 우선적으로 배열하여 x -선형태의 독특한 패턴을 형성하였다.^{5,6)} 이 211 패턴은 123 결정을 절단한 방위에 따라 달라지며, 어떤 경우에는 패턴의 중앙에 사각형 211 트랙(tracks)이 포함되기도 한다.⁵⁾ 또한, 211 입자들이 과잉조성으로 시편을 제조할 경우에는 1차원 x -선 패턴이 아닌 2차원 면형 패턴이 관찰된다.⁷⁻¹⁰⁾ 제조조건에 따라 211 입자들이 패턴을 형성하지 않고 123 결정 내에 무작위적으로 분포하기도 한다.⁷⁾ 이와 같이 211 입자들이 123 결정 내에 편석되면 균일한 물성을 기대하기 어렵다. 따라서 211 입자 분포를 균일하게 하기 위해 공정변수와 211 입자분포에 대한 상호관계에 대한 체계적인 연구가 필요하다.

본 연구에서는 용융체 침투법으로 제조한 YBCO 산화물에서 제조변수 (온도, 분위기, 211 입도)에 따

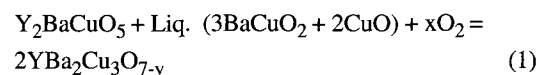
른 123 상 생성과정과 초전도 결정내의 211 입자분포를 관찰하였다. 211 입자들이 123 결정 내로 포획되는 과정과 211 입자분포에 대한 제조변수의 영향에 대해 논의하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시편제조

211 분말은 미국의 Superconductive Components, Inc. (Columbus, Ohio)에서 만든 분말을 사용하였다. 123 결정립 내 211 분포에 대한 211 분말 입자크기의 영향을 알고자 as-received 분말(평균입도 5 마이크론)과 이 분말을 5 시간동안 400 rpm으로 어트리션 밀링하여 입자크기를 작게 한 분말(평균입도 0.1 마이크론 : 주사전자현미경 관찰결과)의 두 종류를 출발 물질로 사용하였다. 두 종류의 출발분말을 $4 \times 4 \times 20$ mm³ 크기의 몰드에서 막대모양의 성형체로 성형한 다음, 930°C-950°C에서 5 시간 소결하여 다공질의 211 소결체로 만들었다. 소결체 내부의 기공들은 열처리 시에 액상이 침투할 수 있는 통로로서 작용한다.

액상형성분말은 BaCO₃ 및 CuO 분말을 사용하여 제조하였다. BaCO₃ 과 CuO 분말의 몰 비가 3 : 5가 되도록 정량하고, 여기에 1 wt.%의 CeO₂ 분말을 첨가하였다. CeO₂는 액상에서의 211 입성장을 억제하기 위한 목적¹¹⁾으로 사용되었다. 분말 혼합체를 지르코니아 볼과 함께 테프론 단지에 넣고 에틸 알콜을 용매로 20 시간 동안 습식 혼합하였다. 습식 혼합한 슬러리를 공기 중에서 10 시간 건조시킨 후 유발과 막자를 이용하여 분쇄하였다. 이 분말을 알루미늄 도가니에 넣어 870°C에서 26 시간 하소하였다. 반응을 균일하게 하기 위하여 사이사이 꺼내어 분쇄한 후 다시 로에서 열처리하는 공정을 반복하였다. 이렇게 제조한 액상분말을 211 소결체 무게의 2 배가 되도록 정량하여 역시 막대모양의 성형체로 성형하였다. 211 과 액상분말의 무게 비를 1 : 2로 하는 이유는 다음 반응식에서 알 수 있다.



이 식에서 123를 합성하기 위한 211과 액상분말의 양을 무게비로 환산하면 약 1 : 1.87이 된다. 본 실험에서는 반응 도중 액상의 손실과 미 반응 액상을 고

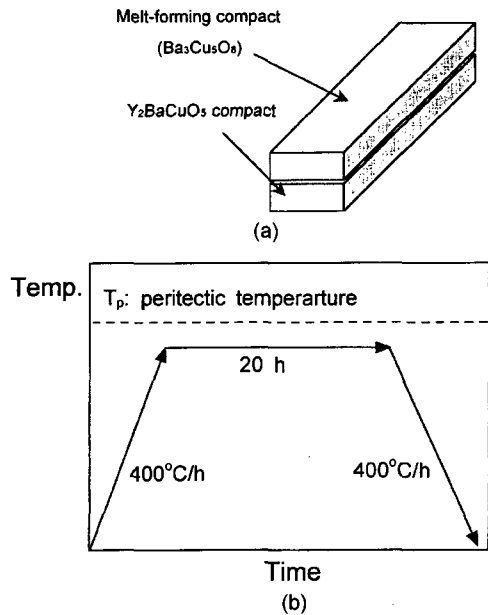


Fig. 2. Schematic of a melt infiltration technique using a melt/211 compact (a) and the applied heating cycles (b).

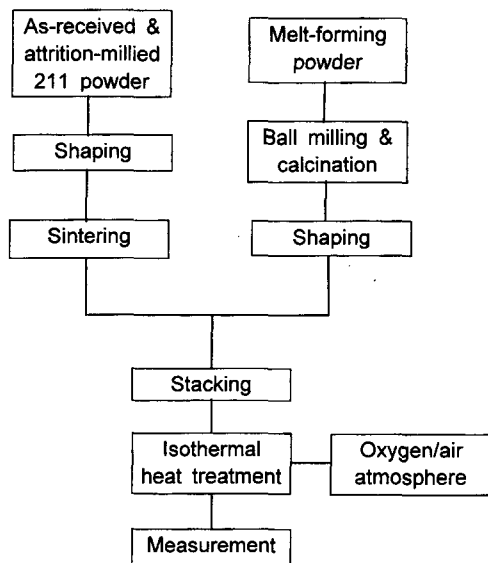


Fig. 3. Experimental procedure

려하여 비율을 액상이 약간 많은 1:2로 설정하였다. 제조한 211 소결체와 액상분말을 그림 2(a)와 같이 적층한 후, 그림 2(b)의 등온 열처리과정을 거쳐 123 초전도체로 제조하였다. 123 상의 포정온도 (T_p : 1010°C)를 기준으로 ΔT 가 20°C 에서 60°C 까지

10°C 씩 변화시키면서 산소와 공기 중에서 각각 등온 열처리하였다. 이 때, 123 상의 포정온도가 산소분위기압에 따라 달라짐¹²⁾을 고려하여 산소 분위기에서는 $T_p = 1030^\circ\text{C}$, 공기분위기에서는 $T_p = 1010^\circ\text{C}$ 를 기준으로 하여 ΔT 를 결정하였다. 그림 3은 전체 실험과정의 개략도이다.

열처리 후 시편의 미세조직을 관찰하고자 시편을 절단하고 에폭시 수지로 마운팅한 후 탄화규소 연마지에서 거친 연마 후, 미세 연마하였다. 123 초전도체는 수분과 반응하므로 이를 방지하고자 연마 시 윤활제로 알코올을 사용하였다. 미세 연마된 시편은 초음파 세척기에서 5 분 동안 세척 후 건조시켰다.

3. 실험 결과

3.1. 액상형성 분말의 용융 및 침투

211/액상 성형체를 온도를 달리하면서 공기 중과 산소분위기에서 열처리한 결과, 공기 중에서 열처리한 시편의 경우 온도가 높아질수록 열처리 후 남아 있는 액상량이 적었다. 낮은 열처리 온도에서는 액상형성분말이 부분적으로 녹아 액상의 일부만 211 성형체 내로 침투되고 나머지는 211 성형체 위에 남았다. 이는 열처리 온도가 낮으면 액상의 유동도가 낮아져 액상이 211 소결체 내부로 쉽게 침투하지 못하기 때문이다. 이러한 경향은 산소 분위기에서도 동일하게 관찰되었으나, 동일한 ΔT 에서 211 소결체로 침투된 액상량은 공기분위기에 비해 상대적으로 적었다. 예를 들어, 공기 중 990°C 에서, 1 시간동안 열처리한 시편의 경우에는 액상이 완전히 녹아 211 소결체로 쉽게 침투했으나, 산소분위기에서는, 동일한 ΔT 에 해당하는 온도인 1000°C 에서 27%의 액상이

Table 1. Variation of the amount of a residual melt in samples melt-infiltrated in air and O_2 atmosphere as a function of ΔT ($T_p - T_R$). T_p and T_R denote the peritectic and reaction temperatures, respectively.

$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	(Weight of a residual melt/weight of a melt-forming powder) $\times 100$ (%)	
	Air atmosphere	O_2 atmosphere
20	0	25.63
30	0	27.12
40	39.86	41.43
50	41.23	41.47
60	55.82	44.48

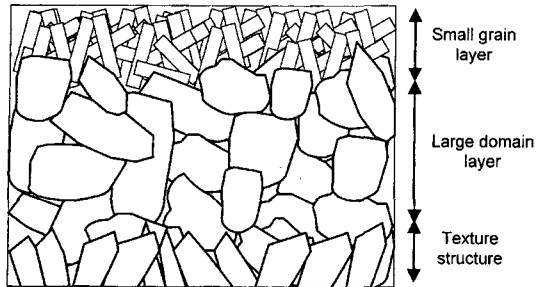


Fig. 4. Schematic of the microstructure developed in a melt-infiltrated sample.

남았다. 표 1은 열처리 전 초기 액상량의 무게에 대한 열처리 후 남아있는 액상을 무게분율로 나타낸 결과로, 온도가 높을수록 211 소결체로 침투된 액상량이 더 많음을 보여준다.

3.2. 미세조직

그림 4는 액상침투법으로 제조된 123 소결체 미세조직의 모식도이다. 시편 전체는 크게 세 부분으로 나뉘어져 있다. 상부 표면부분은 크기가 작은 123 결정립들이 무질서하게 배열된 얇은 층을 이루고 있다. 무질서하게 배열된 다결정 123 결정립들은 액상과 211 성형체가 접해 있던 부분에서 집중적으로 발달한다. 이 부위의 미세조직은 고상반응법으로 제조한 소결체의 미세조직과 유사하다. 액상/211 성형체를 가열하는 과정 중, 액상이 녹기 전에 액상형성 분말과 211의 고상반응으로 다결정 123 결정들이 생성된 것으로 생각된다. 시편 중심부에서는 다수의 211이 포획된 큰 123 결정립들이 관찰되며, 그 모양과 크기는 열처리 온도와 분위기에 따라 달랐다. 큰 123 결정립들은 211 성형체의 기공으로 투입된 액상과 211과의 등온포정반응에 의해 생성된 것으로, 일반적인 용융공정에서 관찰된 123 결정립²⁾과 유사하다. 마지막으로 MgO 단결정에 접해 있던 시편 하단부에서는 MgO로부터 핵 생성되어 자라난 것으로 보이는 방향성 성장 123 결정립들이 관찰된다. 이들은 열처리 온도와 분위기에 따라 수 mm 크기의 단결정으로 성장한 경우도 있었다.

3.3. 211 입자분포

3.3.1. 211 입자 크기의 영향

As-received 분말과 이 분말을 5 시간 어트리션

밀링하여 입도를 작게 한 분말을 사용하여 공기와 산소분위기에서 각각 등온 열처리한 결과, 211 입자크기에 따라 123 결정내 211 입자분포가 달라짐을 알 수 있었다. 그림 5는 as-received 211 분말을 산소분위기, (a) 970°C와 (b) 990°C에서 20 시간동안 열처리한 시편 중앙부의 미세조직 사진이다. 그림 5(a)에서 알 수 있듯이, 211 입자들이 123 결정립 내에 무작위적으로 분포하며, 결정 내 일부에서는 기공과 미 반응된 액상성분도 관찰된다. 열처리 온도 990°C에서는 미반응 액상량이 상대적으로 적고 123 결정립이 크다. 그러나 이 경우에도 211 입자들은 123 결정 내에 여전히 무작위적으로 분포한다 (그림 5(b)). 그림에 제시하지 않았지만, 공기 중에서 열처리한 경우에도 적용된 열처리 온도구간에서 211 입자들이 123 결정 내에 무작위적으로 분포하였다. 즉, 211 입자가 크면 열처리 온도와 분위기에 관계없이 211이 무작위적으로 분포한다.

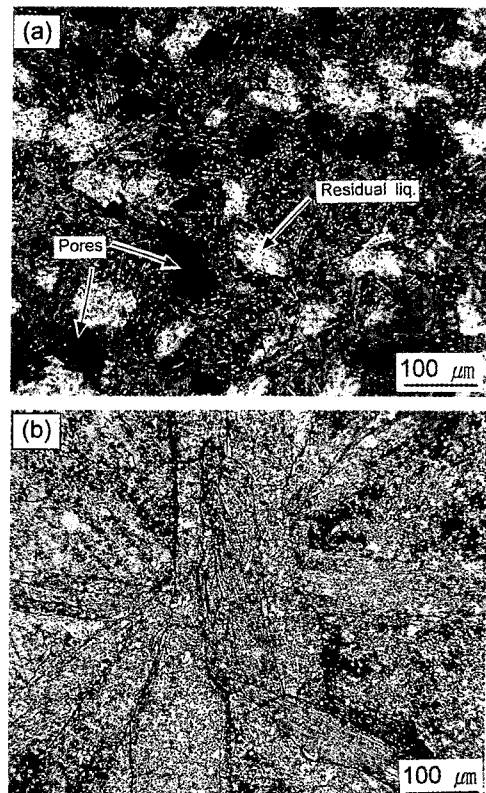


Fig. 5. Microstructure of melt-infiltrated sample using as-received 211 powder at (a) 970°C and (b) 990°C for 20 h in O₂ atmosphere.

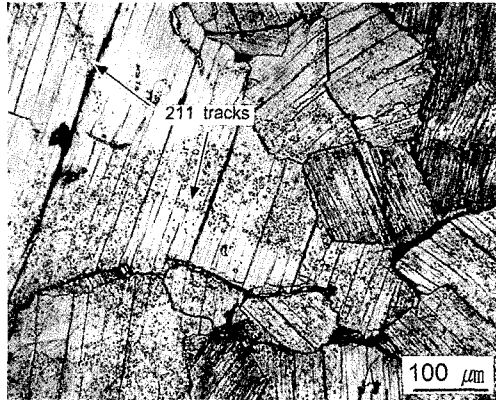


Fig. 6. Microstructure of the melt-infiltrated sample using attrition-milled 211 powder at (a) 980°C for 20 h in air.

반면, 어트리션 밀링한 분말로 제조된 시편에서의 211 분포는 열처리 온도와 분위기에 민감하였다. 211 입자들이 저온에서는 무작위적으로 분포하지만 고온에서는 123 결정립 내의 특정결정학적 면을 따라 분포한다. 211 입자의 방향성 배열은 공기분위기 보다는 산소분위기에서 더 잘 관찰된다. 어떤 결정립에서는 1 차원 선형패턴을 형성하나 또 다른 123 결정립에서는 2 차원 패턴이 관찰된다(그림 6).

3.3. 2 열처리온도 및 분위기 영향

211 입도 분포에 대한 열처리온도와 분위기 영향을 다시 정리하면 다음과 같다. 본 연구의 적용된 온도 구간에서, 입도가 큰 211 분말을 사용하여 공기 중에서 열처리한 시편에서는 열처리 온도와 관계없

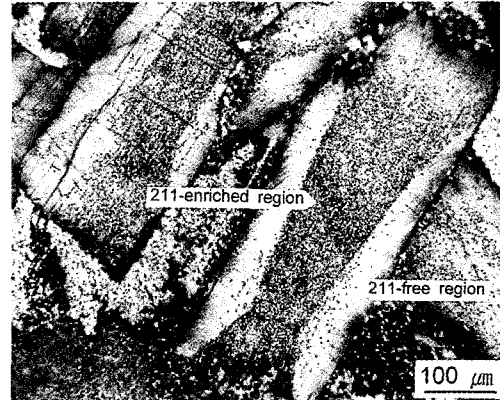


Fig. 7. Microstructure of the melt-infiltrated sample using attrition-milled 211 powder at (a) 1010°C for 20 h in O_2 atmosphere.

이 211 입자들이 123 결정립 내에 무작위적으로 분포한다. 211 입자가 작을 경우에는 저온에서는 무작위적으로 배열된 211 입자들이, 고온에서는 특정방위를 따라 패턴을 형성하는 211 입자들이 관찰된다. 작은 크기의 211 입자들이 만드는 211 패턴은 공기보다 산소분위기에서, 또한 높은 열처리온도에서 잘 관찰된다. 그림 7은 고온에서 산소분위기에서 제조한 시편의 미세조직 사진으로, 211 입자가 포획된 부분과 포획되지 않은 부분의 경계가 뚜렷한 2 차원 형태의 211 패턴을 보여준다. 2 차원 211 패턴은 거의 모든 123 결정 내에서 관찰되며 열처리 온도가 높을수록 그 형상이 좀 더 뚜렷하다. 이는 211 입자가 작을수록, 123 결정의 성장속도가 느릴수록 211

Table 2. 211 distribution in samples melt-infiltrated at various temperatures and under air and O_2 atmosphere using as-received 211 and attrition-milled 211 powders.

Temperature(°C)	As-received 211 powder (Average particle size: 5 microns)		Attrition-milled 211 powder (Average particle size: 0.5 microns)	
	Atmosphere		Atmosphere	
	Air	O_2	Air	O_2
950	×			
960	×		×	
970	×	×	×	×
980	×	×	○	×
990	×	×	○	○
1000		×		○
1010		○		○

O: Formation of 211 pattern ×: Random distribution of 211 particles

패턴이 잘 형성되기 때문으로 생각된다. 열처리 온도와 분위기에 따른 211 입자분포 결과를 표 2에 정리하였다.

4. 고찰

고상 내에 2 차상 입자들이 불균일하게 분포되는 현상은 액상에 위치한 2 차상 입자가 성장하는 고상 계면에서 밀려나거나 포획된다는 이론으로 설명될 수 있다. 2 차상 입자가 고상 계면에서 밀려날 것이나 포획될 것이냐는 아래의 고상-입자-액상간의 계면에너지 관계식¹³⁾에 의해 결정된다.

$$\gamma_{LP} + \gamma_{LS} = \gamma_{SP} \quad (2)$$

여기에서 γ_{LP} , γ_{LS} 와 γ_{SP} 은 각각 액상-입자간 계면 에너지, 액상-고상간 계면 에너지, 고상-입자간 계면 에너지이다. ($\gamma_{LP} + \gamma_{LS}$)이 γ_{SP} 보다 클 경우에는 2 차상 입자가 결정에 포획되고, 반대로 γ_{SP} 이 ($\gamma_{LP} + \gamma_{LS}$) 보다 클 경우 이동하는 고상 계면쪽으로 액상의 확산에 의해 2 차상 입자는 계면에서 액상 쪽으로 밀려나게 된다 (그림 8 참조).

입자들이 고상 내부에 포획될지 또는 액상 쪽으로 밀려날지를 결정하는 고상-입자-액상간의 계면에너지 관계식은 고상 계면의 이동속도와 이동하는 계면 앞에 위치한 2 차상 입자의 크기에 따라 달라진다. 그림 9는 액상과 고상 계면에서 2 차상 입자가 고상 내부에 포획되거나 액상 쪽으로 밀려나는 현상을 모식적으로 나타낸 그림이다. 고상 계면의 이동속도(V)

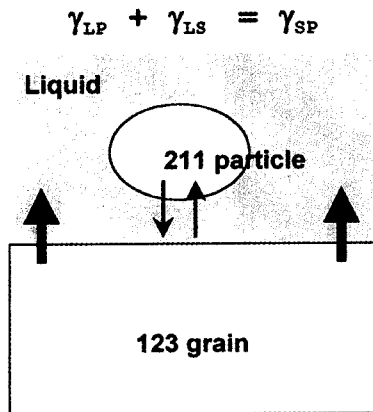


Fig. 8. Particle trapping criterion for a melt-solid-particle system.

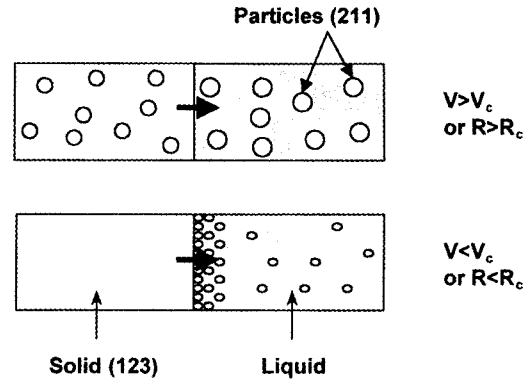


Fig. 9. Schematic showing the relationship between the particle size (R) and velocity (V) of the solid. V_c and R_c denote a critical velocity of the solid interface and a critical particle size for particle trapping, respectively.

가 2 차상이 임계속도(V_c) 보다 빠르거나, 2 차상 입자의 반경(R)이 임계입자반경(R_c) 보다 클 경우에는 2 차상 입자들이 성장하는 고상 내부에 포획되는 현상이 일어난다.¹³⁾ 반대의 경우에는 2 차상들이 이동하는 고상 계면에 의해 액상 쪽으로 밀리게 된다.

이 모델을 123 계에 적용해 보면, 고상은 123에 해당하고 2 차상 입자들은 211 입자에 해당될 것이다. 여러 공정변수 중 먼저 211 입자크기에 대해서 생각해 보기로 하자. 본 실험 결과에 의하면, 211 입자가 클 경우가 입자가 작을 경우보다 123 내부에 쉽게 포획되었다. 211 입자가 크면 123 계면이 211 입자를 밀어내는 데 큰 에너지가 필요하므로 밀리기 보다는 포획되려는 경향이 커질 것이다.

제조 온도에 따라 123 결정립 내 211 분포도 달랐다. 고온에서는 뚜렷한 형태의 211 패턴이 관찰되었고 저온에서는 211 입자들이 무작위로 분포하였다. 이는 온도변화에 따른 123 결정의 성장속도 변화로 설명될 수 있다. 포정온도 바로 밑인 고온에서는 123 핵생성 및 성장에 대한 구동력이 작다. 123 계면의 이동 속도가 느리면 이동하는 계면 앞에 위치한 211 입자들은 123 계면에서 쉽게 밀리게 된다. 반대로, 제조 온도가 낮을 경우에는 123 상의 핵생성 및 성장에 대한 구동력이 상대적으로 크다. 이 경우 123 결정의 계면이 빠르게 이동하므로 211 입자들은 밀려나기 보다는 123 계면 안으로 쉽게 포획될 것이다. 그 결과 211 입자들이 123 결정 내에 무질서하게 분포하게 된다.

123 성장속도와 함께 고려해야 할 또 다른 변수는 123 결정의 이방성 성장이다. 액상에서 성장하는 123 결정의 주 성장면은 (100), (010) (001) 면¹⁴⁾이다. 이 면들 중 (100) 면과 (010) 면의 계면 에너지는 서로 같고 (001) 면의 계면에너지는 다르다.¹⁴⁾ 211 입자들이 모든 123 계면에서 밀려나는 것이 아니고, 각 성장면의 계면에너지 차이에 의해 어떤 계면에서는 밀려나고 또 다른 계면에서는 포획된다. 성장하는 면들 중에서, (100)과 (010) 계면에서 포획되고, (001) 계면에서는 211 입자들이 밀려나는 것으로 알려져 있다.^{9,10)} 이와 같이 211 입자들이 특정 123 계면으로만 포획됨으로써 123 결정 내에 1 차원 선형이나 2 차원 면형 211 패턴을 만들게 된다.

211의 불균일 분포 현상은 산소분위기에서 더욱 잘 관찰되었다. 열처리 분위기의 변화는 산소 분압의 변화를 의미한다. 분위기변화에 의한 효과는 확실하게 증명된 바는 없지만 액상의 조성변화로 설명할 수 있다. 산소분압의 변화는 Ba-Cu-O 액상 내의 산소함량을 변화시킬 수 있다. 산소분압에 따라 액상에 포함되는 산소 함량이 달라지면 이에 의해 액상/고상(γ_{SL})과 액상/입자간(γ_{LP}) 계면에너지의 변화가 생길 것으로 예상된다. 계면 에너지가 달라지면 액상의 확산속도가 달라지고, 이는 211 포획에 대한 계면에너지 조건에 영향을 미친다. 산소분압이 높아지면 211 포획에 대한 임계조건이 달라질 것이다. 아마 211 패턴을 쉽게 형성하는 방향으로 계면에너지가 변화될 것으로 생각된다.

5. 결 론

용융체 침투공정으로 제조한 YBCO 산화물에서 211 입자분포에 대해 연구하였다. 공정변수는 열처리 온도, 분위기(산소와 공기)와 초기 분말 입자크기였다. 집합조직을 가진 123 결정들이 액상에서 성장하였고 그 내부에는 211 입자들이 포획되었다. 123 결정 내의 211 입자분포는 공정변수에 따라 달랐다. 초기 211 입자가 크면 211 입자들이 123 결정 내에 무작위로 분포한 반면, 211 입자가 작을 경우에

는 선형 패턴이나 2 차원 면형패턴이 관찰되었다. 이 두 패턴은 높은 제조온도와 산소분위기에서 더 잘 발달되었다. 123 결정 내의 211 입자분포는 액상에서 자라나는 123 고상, 211 입자, 고상에 인접한 액상간의 계면에너지 관계로 설명이 가능하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

1. A. R. Bishop, R. L. Martin, K. A. Muller and Z. Tesanovic: *Z. Phys.*, **B76** (1989) 17.
2. S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, M. E. Davis, R. B. van Dover, G. W. Kammlott, and H. D. Keith: *Appl. Phys. Lett.*, **52** (1988) 2074.
3. M. Murakami, M. Morita, K. Doi, and K. Miyamoto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (1989) 1189.
4. M. Murakami, S. Gotoh, N. Koshizuka, S. Tanaka, T. Matsushita, S. Kambe and K. Kitazawa: *Cryogenics* **30** (1990) 390.
5. C-J. Kim, S. H. Lai and P. J. McGinn: *Mater. Lett.*, **19** (1994) 185.
6. C. Varanasi and P. J. McGinn: *Physica C* **207** (1993) 79.
7. N. Vandewalle, M. Ausloos, N. Mineur, R. Cloots, G-W. Hong and C-J. Kim: *Supercond. Sci. Technol.*, **9** (1996) 665.
8. A. Endo, H. S. Chauhan, T. Egi and Y. Shiohara: *J. Mater. Res.*, **11** 795 (1996) 8.
9. C-J. Kim, K-B. Kim, I-H. Kuk and G-W. Hong: *J. Mater. Res.*, **13** (1998) 269.
10. Y. A. Jee, S.-J. L. Kang and H. S. Chung: *J. Mater. Res.*, **13** (1998) 583.
11. C-J. Kim, I-H. Kuk, G-W. Hong, T-H. Sung and J-J. Kim: *Mater. Lett.* **34** (1998) 392.
12. P. K. Gallagher: *Adv. Ceram. Mater.*, **2** (1987) 632.
13. D. R. Uhlmann, B. Chalmers and K. A. Jackson: *J. Appl. Phys.*, **35** (1964) 2986.
14. C-J. Kim and G-W. Hong: *Supercond. Sci. Technol.*, **12** (1999) R27.