

YBCO-Ag 복합초전도체의 강도, 파괴인성 및 초전도성질에 관한 연구

주진호·어순철*

성균관대학교 금속재료공학부

*충주산업대학교 재료공학과

A Study of Strength, Fracture Toughness and Superconducting Properties of YBCO-Ag Composite Superconductors

Jinho Joo and Soon Chul Ur*

Department of Metallurgical Engineering, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746

*Department of Materials Science and Engineering, Chung Ju National University, Chungju 380-702

(1998년 1월 30일 받음, 1998년 2월 26일 최종수정본 받음)

초 특 은 (Ag)의 첨가가 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) 고온초전도체의 미세조직, 기계적 및 전기적 성질에 미치는 효과를 연구하였다. 소량의 Ag (5, 10, 15 vol.%)는 각각 금속분말상태와 질산염인 $AgNO_3$ 분말상태로 구분하여 YBCO에 첨가되었으며 첨가되는 방법에 따라 미세구조의 차이점을 관찰하였다. YBCO 초전도체의 강도와 인성값이 Ag의 함량이 증가할수록 높게 나타났으며, 이는 Ag 입자에 의해 야기되는 강화기구에 의한 것으로 생각된다. 또한 Ag를 질산염의 분말상태로 첨가하여 만든 YBCO-Ag 복합재료가 금속분말상태로 첨가하여 만들었을 때보다 강도 및 인성값이 더 우수한 것으로 나타났다. $AgNO_3$ 를 첨가한 복합체가 상대적으로 더 우수한 기계적 성질을 가지는 것은 Ag 입자가 더 미세하고 균일하게 분포되었기 때문으로 판단된다. Ag 첨가로 인해 YBCO 복합초전도체의 전류밀도값은 미세하게 증가하는 것으로 관찰되었다.

Abstract We have studied the effect of Ag additions on the microstructure and the related mechanical and superconducting properties of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) superconductors. A 5-15 vol.% of Ag was added to YBCO in the forms of Ag and $AgNO_3$ powder and the resultant microstructural evolution was evaluated. It was observed that the strength and fracture toughness of YBCO increased with increasing Ag content. These improvements in strength and fracture toughness are believed to be due to the strengthening mechanisms caused by the presence of Ag. In addition, YBCO-Ag composite superconductors showed higher values of strength and fracture toughness when Ag was added in the form of $AgNO_3$ than those of which was added Ag. The higher mechanical properties of YBCO-Ag resulting from $AgNO_3$ addition are probably due to the microstructure of more finely and uniformly distributed Ag particles. The addition of Ag also showed slightly improved critical current density of YBCO superconductors.

1. 서 론

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) 초전도체는 높은 전이온도와 상부임계자기장 등의 장점이 있으나, 금속형 저온초전도체에 비해 연성, 강도, 파괴인성 등의 기계적 성질이 낮아 실제 응용에는 한계가 있다.^{1~2)} 이러한 낮은 기계적 성질은 제조나 가공 또는 사용 중에 야기되는 응력에 의해 손상을 받을 수 있으며 조속한 파괴 (premature fracture)에 까지 이르게 된다. 그러므로 이 재료가 장기간 안정적으로 사용되어지기 위해서는 강도와 인성 등의 성질들이 향상되어야 할 것이다.

초전도재료의 기계적 및 전기적 성질은 재료의 미세조직과 밀접하게 연관되므로 미세조직과 이들 성질과의 연관관계를 이해함으로써 원하는 성질을 유도할 수 있다. 일반적으로 재료의 기계적 성질은 단상 (monolithic)의 미세구조를 적절하게 조절하거나 이상 (second phase)을 첨가하여 복합조직을 유도함으로써 향상시킬 수 있다. YBCO 초전

도체의 기계적 성질을 향상시키기 위해 이상을 첨가하여 복합재료를 만드는 연구는 여러 그룹에서 연구하였으며,^{3~4)} 특히 이상 중에 초전도상과 반응성이 적은 은 (Ag)을 첨가한 YBCO-Ag 복합초전도체는 기계적 성질을 어느 정도 향상시킨 것으로 보고되었다.⁵⁾ 그러나 Ag가 초전도체에 첨가되었을 때 미세조직의 변화와 연관되어 향상된 기계적 및 전기적 성질에 대해 명확한 고찰이 이루어지지 않은 상태이다. 또한 일반적으로 첨가된 금속분말의 Ag는 소결 후 서로 결합 (agglomeration)하여 큰 입자로 존재하며 미세하고 균일하게 분산되지 않는 것으로 관찰되었다.⁵⁾ 효과적으로 기계적 및 전기적 성질을 향상시키기 위해서는 분산상을 미세하고 균일하게 분포시킬 필요가 있다.

최근 금속형태가 아닌 질산염형태의 $AgNO_3$ 분말을 YBCO에 첨가하여 YBCO-Ag 복합초전도체를 만드는 연구가 시도되었다.⁶⁾ $AgNO_3$ 상은 용융온도와 분해온도가 각각 260°C와 444°C로써 소결온도보다 낮아, 소결처리동안 액상의 형태로 YBCO 분말표면에 존재하는 불순물상들

의 분포를 변화시킨다고 보고되었다.⁶⁾ 또한 이 경우 YBCO 결정립계에 불순물상들을 어느 정도 제어하여 결정립성장뿐만 아니라 초전도 성질에도 상당한 영향을 미치는 것으로 추측되나 이에 관한 자세한 미세구조는 설명되지 않았다. 특히 AgNO₃ 분말을 첨가하여 만든 초전도체에서 분산상의 크기나 분포성 등의 미세조직의 변화와 이와 연관된 기계적 성질의 변화에 대한 연구는 아직 수행되지 않고 있다.

본 연구에서는 YBCO 분말에 혼합하는 Ag의 형태를 달리하여 YBCO-Ag 복합초전도체의 미세조직을 관찰하고 분산상의 형태에 따른 기계적 및 전기적 성질의 변화를 이해하고자 한다. 은을 혼합시키는 방법은 5~15 vol.%의 금속 형태인 Ag 분말과 질산염 형태인 AgNO₃ 분말을 각각 YBCO에 첨가하는 방법을 택하였다.

2. 실험방법

YBa₂Cu₃O_{7-x} (YBCO) 초전도분말은 Y₂O₃, CuO, BaCO₃ 초기분말들을 고상소결하여 제조할 수 있다. 먼저 초기분말들을 적정비로 혼합한 후 메타놀과 알루미늄 불과 함께 폴리에틸렌 용기에 넣고 약 15시간 습식볼밀(wet ball mill)하여 균일하게 혼합한 후 건조, 분쇄하였다. 이후 분말을 4 mm Hg의 산소압 분위기에서 810°C의 온도로 10시간 하소처리를 행하였으며 분말의 크기가 약 5 μm가 되도록 분쇄하였다. YBCO-(5~15 vol.%) Ag 복합초전도체는 은을 첨가하는 방법을 두 가지로 달리하여 제조하였다. 첫째, 금속 형태인 Ag분말(5~15 vol.% Ag)과 YBCO 분말을 전술한 습식볼밀과 같은 방법으로 혼합하였으며 이 혼합분말을 'A 분말'로 명명하였다. 둘째, 질산염 형태인 AgNO₃ 분말(5~15 vol.% Ag)과 YBCO분말을 같은 방법으로 습식볼밀하여 혼합하였다. 이 혼합분말을 270°C에서 1시간 일차 열처리하여 AgNO₃ 상을 용해시킨 후 분쇄하였으며 다시 500°C에서 1시간 이차 열처리하여 AgNO₃ 상의 분해를 유도한 후 분쇄과정을 거쳐 'B 분말'로 명명하였다. 제조된 YBCO 분말과 YBCO-Ag 분말들을 X-ray 회절분석을 통해 상을 분석하였으며, 시차열분석기(DTA)로 열분석하여 열처리조건을 파악하였다.

이들 분말들을 일방향압축기를 이용하여 지름 2 cm, 두께 0.4 cm의 디스크 형태로 성형하였으며, 성형체의 밀도는 이론밀도의 약 60%에 달하였다. 제조한 YBCO와 YBCO-Ag 성형체를 유사한 미세조직으로 유도하기 위해 소결조건을 다르게 하였다. 즉 YBCO인 경우 930°C,

YBCO-Ag인 경우 909~918°C에서 각각 15시간 소결처리한 후 450°C에서 15시간 산소열처리를 하였다. 열처리된 시편은 약 1.9 x 0.5 x 0.3 cm³ 크기로 절삭하여 기계적 및 전기적 성질을 측정하였다.

미세조직은 광학현미경과 주사전자현미경으로 관찰하였으며, 강도값과 인성값은 만능시험기를 이용하여 측정하였다. 강도측정에서는 사단자굽힘모드(four-point bending mode)를 이용하였으며, 인성값측정은 single-edge notch beam 방법을 이용하였다. 밀도는 Archimedes 방법을 이용하여 측정하였다. 임계전류밀도(critical current density, J_c)는 77 K에서 1.0 μV/cm을 기준으로 사단자굽힘을 이용하였으며, 전이온도(transition temperature, T_c)는 저항측정법으로 3 mA의 전류를 통과시켜 측정하였다. 강도, 파괴인성 및 임계전류밀도는 각각 5~8개의 시편을 이용하여 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

YBCO 초전도체에 첨가된 Ag의 효과를 관찰하기 위해 YBCO 초전도체와 YBCO-Ag 복합초전도체의 시편들을 각각 소결온도를 조절하여 서로 균일한 미세조직을 갖도록 제조하였다. 표 1에서 알 수 있듯이 DTA 분석결과 YBCO인 경우 용융시작온도는 1013°C이며 용융완료온도는 1030°C로 측정되었다. 반면에 'A 분말'과 'B 분말'로 만든 YBCO-Ag인 경우에는 Ag의 함량이 5 vol.%에서 15 vol.%로 증가함에 따라 용융시작온도는 약 990°C에서 980°C로, 용융완료온도는 약 1015°C에서 1003°C로 감소되었다. Ag의 첨가에 따라 YBCO의 용융온도가 감소하는 것은 초전도상과 Ag상간의 공정반응에 의해 낮은 용융온도를 갖는 상들을 형성하는 것으로 보고되고 있다.⁷⁾ 그러므로 YBCO에 첨가된 Ag는 소결반응속도(sintering kinetics)를 촉진시켜 낮은 소결온도에서도 상대적으로 높은 밀도를 유도할 수 있을 것이다. YBCO와 YBCO-Ag 초전도체의 기계적 성질에 영향을 주는 밀도 및 결정립크기 인자들을 제거하기 위해 각각의 소결온도를 DTA 데이터를 토대로 적정화하였다. 즉 YBCO인 경우 소결온도를 930°C로, 'A 분말'과 'B 분말'로 만든 5~15 vol.%의 Ag가 첨가된 YBCO-Ag 복합초전도체는 소결온도를 909°C~918°C로 하여 제조하였다. 소결된 YBCO와 YBCO-Ag 초전도시편들의 밀도는 이론밀도의 약 94%에 달하였으며 결정립크기는 약 6 μm로 측정이 되었다.

Table 1. Dependence of melt onset and completion temperatures of YBCO on Ag content.

Specimens		Atmosphere	Melt onset temp(°C)	Melt completion temp(°C)
YBCO		100% Oxygen	1013	1030
'A Powder'	YBCO-5 vol.% Ag	100% Oxygen	990	1015
	YBCO-10 vol.% Ag	100% Oxygen	985	1006
	YBCO-15 vol.% Ag	100% Oxygen	979	1002
'B Powder'	YBCO-5 vol.% Ag	100% Oxygen	991	1015
	YBCO-10 vol.% Ag	100% Oxygen	984	1006
	YBCO-15 vol.% Ag	100% Oxygen	980	1003

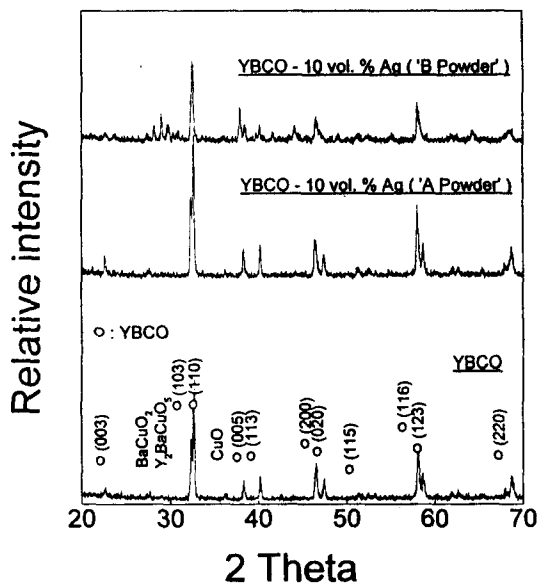


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of YBCO and YBCO-Ag specimens.

그림 1에는 소결처리 후의 YBCO 초전도체와 YBCO-Ag 복합초전도체에 대한 X-선 회절패턴을 나타내었다. 그림에서 보듯이 YBCO 시편은 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO, 123) 상이 주상으로 구성되어 있으며 소량의 BaCuO_2 , Y_2BaCuO_5 , CuO 등을 불순물상으로 함유하고 있다. 금속 형태나 잘산염 형태의 Ag를 첨가한 YBCO-Ag 시편은 Ag peak을 제외하고는 YBCO 시편의 회절패턴과 같은 양상을 보이고 있다. 즉 X-선 데이터에 의하면 Ag의 존재로 인해 YBCO 상의 결정구조를 변화시키거나 불순물상을 형성하지 않는 것으로 생각된다. 불순물상 등에 대한 X-선 데이터는 EDS를 통하여 재확인하였으며, Ag상은 YBCO 초전도상과 화학적으로 안정한 것으로 보여진다.

YBCO 초전도체와 'A 분말' 및 'B 분말'로 만든 YBCO-Ag 복합초전도체의 미세조직을 그림 2에 나타내었다. 사진에서 보듯이 Ag 입자들은 YBCO 결정립계에 존재하고 있음을 알 수 있으며, YBCO와 Ag 사이의 계면이 손상되지 않은 것을 알 수 있다. 'A 분말'로 만든 YBCO-Ag인 경우 YBCO 결정립계에 존재하는 Ag 입자의 크기가 약 $20 \mu\text{m}$ 에서 $3 \mu\text{m}$ 까지 매우 다양하게 관찰되며 평균입자크기는 약 $11 \mu\text{m}$ 로 측정되었다. 이는 첨가해준 Ag 분말의 크기가 $3 \sim 4 \mu\text{m}$ 임을 감안하면 분말의 혼합 및 소결과정 동안에 결합(agglomeration)이 많이 일어났음을 알 수 있다. 반면에 'B 분말'로 만든 YBCO-Ag인 경우에는 Ag 입자의 크기가 약 $2 \mu\text{m}$ 정도로써 상대적으로 'A 분말'로 만든 복합체에 비하여 상당히 미세하게 관찰되었으며 또한 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있다. 이는 'B 분말'의 제조공정에 기인한 것으로써, 질산염 형태인 AgNO_3 와 YBCO의 혼합분말을 270°C 에서 1시간 일차 열처리하였을 때 AgNO_3 상은 액상으로 용해되어 YBCO 결정입계에 부분적으로 접촉(wetting)되고, 분쇄과정 후에 500°C 에서 1시간 이차 열처리하였을 때 AgNO_3 상은 Ag로 분해되어 존재할 것이

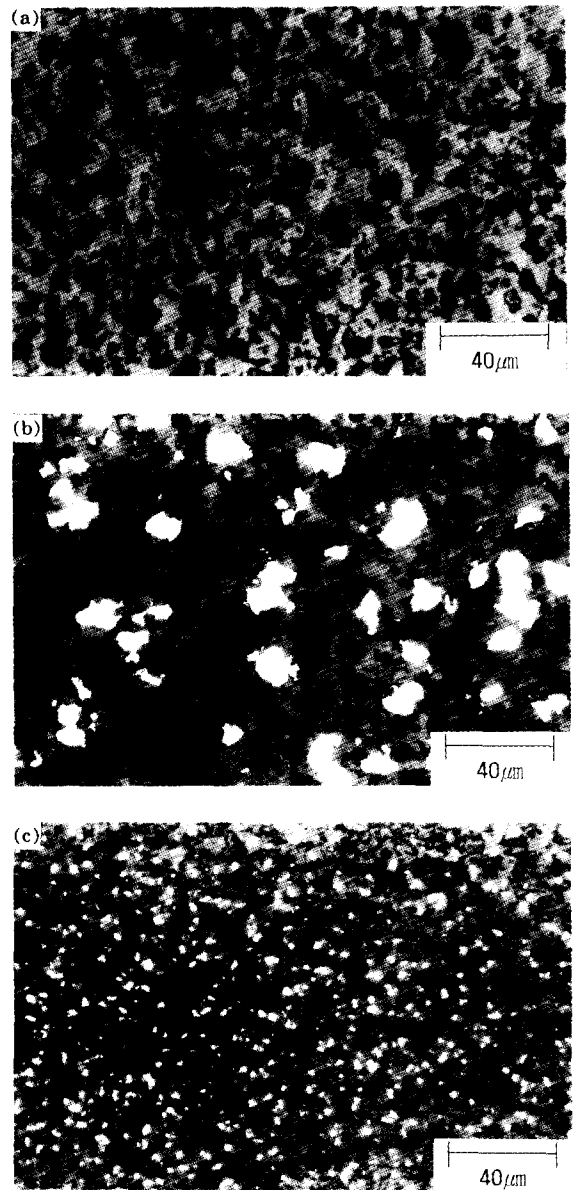
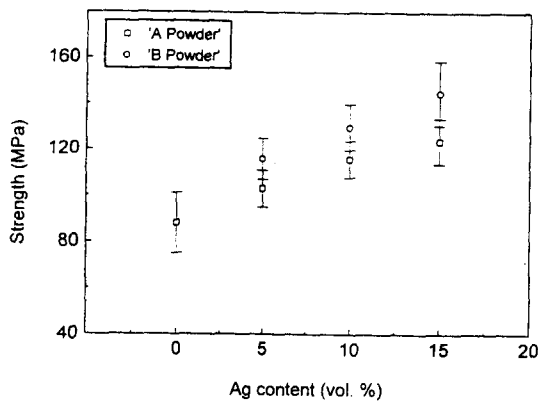


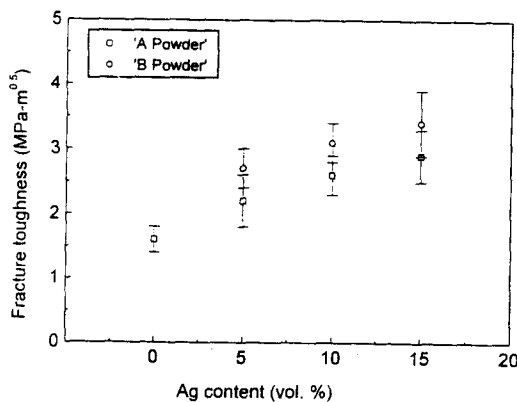
Fig. 2. Optical photomicrographs of polished surfaces of (a) monolithic YBCO, (b) YBCO-10 vol.% Ag made from 'Powder A', and (c) YBCO-10 vol.% Ag made from 'Powder B'.

다.^{6, 8~9)} 이후에 소결과정을 거쳐 Ag 입자는 미세하고 균일하게 YBCO 입계에 존재하는 것으로 생각된다.

그림 3에는 Ag 첨가에 의한 YBCO 초전도체의 강도 및 파괴인성값의 변화를 나타내었다. YBCO 초전도체의 강도값과 파괴인성값은 Ag의 함량이 증가할수록 높아짐을 알 수 있다. 또한 YBCO-Ag 복합초전도체를 'A 분말'로 만들었을 때 보다 'B 분말'로 만들었을 때 강도값과 파괴인성값이 더 향상됨을 알 수 있다. 즉 YBCO 초전도체에서 강도값과 파괴인성값은 각각 88 MPa 와 $1.6 \text{ MPa}/\text{m}$ 로 측정되었다. 그러나 15 vol.%의 Ag가 첨가되었을 때 'A 분말'로 만든 복합체에서는 강도값과 파괴인성값이 각각 124 MPa 와 $2.9 \text{ MPa}/\text{m}$ 로, 'B 분말'로 만든 복합체에서는 각각 145 MPa 와 $3.4 \text{ MPa}/\text{m}$ 로 증가한 것으로 측정되었



(a)



(b)

Fig. 3. Variations of (a) strength and (b) fracture toughness of YBCO specimens with Ag content.

다. Ag의 첨가에 따라 YBCO 초전도체의 강도값과 파괴인성값이 증가하는 것은 다음과 같이 설명할 수 있다.

첫째, YBCO-Ag 복합초전도체에서는 YBCO 상과 Ag 상이 갖는 열팽창계수의 차이에 의하여 YBCO 기지에 압축응력이 유도될 수 있다. Ag의 열팽창계수는 약 $19.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로써 YBCO의 $16.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 보다도 높은 값을 가진다. 열처리후 냉각시에 Ag는 YBCO보다 더 많은 수축을 하게 되므로, Ag와 YBCO 사이의 계면결합이 우수하다면, Ag 상에는 잔류인장응력이 발생하고 YBCO 기지상에는 잔류압축응력이 유도된다. 그러므로 YBCO 기지에 유도되는 압축응력은 전파되는 균열선단(crack-tip)에 가해져 균열의 전파를 방해할 것이다. Kupperman⁽⁹⁾ 등이 중성자회절을 이용하여 행한 잔류응력측정실험에서 YBCO에 20 vol.%의 Ag를 첨가하였을 경우 YBCO 기지상에 약 0.1%의 압축응력이 존재하는 것으로 측정되었다.

둘째, YBCO 기지상에 존재하는 Ag는 소성흐름(plastic flow) 구역을 형성하여 YBCO 결정립의 이방성(grain anisotropy)에 의해 야기되는 응력을 흡수할 수 있을 것이다. 일반적으로 취성인 세라믹재료에서, 전파하는 균열 앞부분에 형성되는 소성변형구역은 파괴에너지를 소모하는 중요한 기구이다. 그러므로 Ag의 존재로 형성되는 소성흐름구역은 균열선단에서 응력장을 완화시키거나 균열의 끝부분을 무디게(crack blunting) 만들어 전파되는 균열의 운동

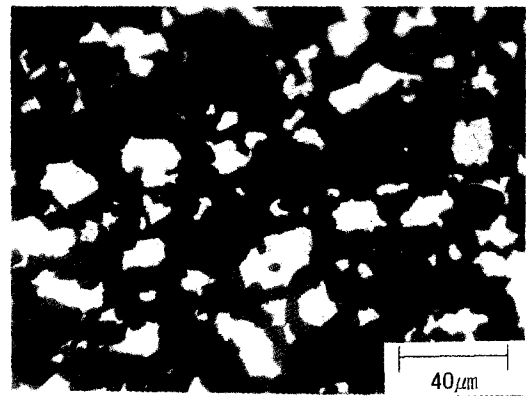


Fig. 4. Optical photomicrographs of polished surfaces of YBCO-Ag specimens showing interaction between crack and Ag particles.

을 방해할 것이다.⁽¹¹⁾

셋째, YBCO-Ag 복합체에서 Ag는 균열을 deflecting, bridging, 또는 pinning 시킴으로써 전파하는 균열을 방해할 수 있다. 그림 4에서 보듯이 압흔(indentation)에 의해 발생된 균열이 Ag 입자와 상호작용하여 균열의 전파를 방해하는 것을 알 수 있다. Ag의 존재로 인해 균열의 deflecting, bridging, pinning 등의 강화기구가 각각 어느 정도 복합체의 기계적 성질을 향상시키는가에 대한 자세한 연구는 아직 행해지지 않고 있으나, deflecting인 경우에는 Ag입자의 aspect비가 작은 것을 고려하면 강화효과가 상대적으로 크지 않을 것으로 추측할 수 있다.⁽¹²⁾ Bridging에 의한 강화효과는, 임계변형률에너지완화율(critical strain energy release rate, ΔG_c)과 파괴인성에 대한 기여도(toughening contribution, ΔK_{Ic})⁽¹³⁻¹⁴⁾를 계산한 결과에 의하면 YBCO-10 vol.% Ag에서 각각 0.47 MPa·m와 0.16 MPa $\sqrt{\text{m}}$ 로 계산되어, 본 실험에서 나타난 파괴인성의 높은 증가치와 비교해보면 역시 미약한 것으로 판단된다. 그러나 위에서 언급한 각각 다른 강화기구들은 서로 상호보완적으로 작용될 것이다.

넷째, YBCO-Ag 복합초전도체의 강도 및 파괴인성값은 'A 분말'로 만들었을 때보다도 'B 분말'로 만들었을 때 더 높은 것으로 측정되었다. 이는 그림 2에 나타났듯이 'B 분말'로 만들었을 때 Ag 입자가 상대적으로 더 미세하고 균일하게 분포된 것과 관련지을 수 있다. Ag 입자가 미세하고 균일하게 분포되면 응력집중이 효과적으로 분산될 것으로 판단된다.

그림 5에는 Ag 첨가에 따른 YBCO 초전도체의 임계전류밀도(critical current density, J_c)의 변화를 나타내었다. Ag 첨가에 의해 J_c 값은 미세하게 증가한 것으로 나타났는데, 이는 Ag 입자가 YBCO 결정립계에 존재하여 결정립사이의 약결합(weak link)을 감소시켜 주기 때문으로 보고되고 있다.⁽¹⁵⁾ 또한 J_c 값은 'A 분말'로 만들었을 때보다도 'B 분말'로 만들었을 때 더 높은 것으로 측정되었는데 이 결과는 제조공정에 따른 미세구조에 기인하는 것으로 사려된다. 즉 'B 분말'은 전술한대로 질산염 형태인 AgNO_3

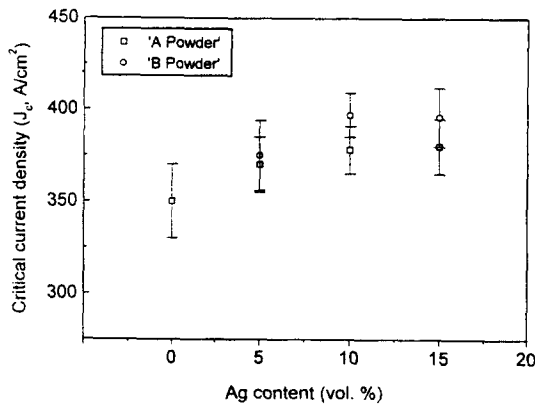


Fig. 5. Dependence of critical current density on Ag content for a YBCO superconductor.

분말과 YBCO 분말을 혼합하고 270°C에서 열처리하여 AgNO₃ 상을 용해시킨 후 분쇄하였으며, 다시 500°C에서 열처리하여 AgNO₃ 상의 분해를 유도한 후 분쇄과정을 거쳐 제조되었다. Mogilko⁸⁾ 등의 연구에 의하면 AgNO₃ 상이 용해 및 분쇄과정을 거치면서 YBCO 결정립계에 존재하는 불순물상들을 이동시키며,¹⁶⁾ 이로 말미암아 결정립계에서 불순물의 농도가 낮아지며 결정립성장 등이 일어나기 양호한 분위기를 만들어 준다고 주장하고 있다. 결정립계에서 불순물의 농도가 낮아지고 결정립의 크기가 증가된다면 J_c 값은 향상될 수 있으나 아직 이에 관한 미세조직관찰은 명확하게 규명되지 않고 있다. YBCO 및 YBCO-Ag 초전도체의 전이온도(transition temperature, T_c)의 중간점(mid-point)은 약 91 K로서 Ag 첨가에 따른 변화는 없는 것으로 관찰되었다. 그러므로 Ag 상은 YBCO 초전도상과 화학적으로 안정하여 초전도성질에 나쁜 영향을 미치지 않는 것으로 생각되며, 이는 Dwir¹⁷⁻¹⁹⁾ 등의 연구와도 일치하는 결과이다. 그러나 약 20~30 vol.% 이상의 Ag가 첨가되면 기계적 성질은 더욱 향상될 수 있겠지만, J_c 값은 Ag 입자들이 서로 연결되어 percolating network structure를 형성하기 때문에 오히려 감소될 것으로 생각된다.¹⁷⁾

4. 결 론

Ag의 첨가가 YBCO 고온초전도체의 미세조직, 기계적 및 전기적 성질에 미치는 효과를 연구하였다. YBCO-Ag 복합재료는 강도값과 인성값이 Ag의 함량이 증가할수록 높게 나타났으며, 이는 Ag 입자에 의해 야기되는 강화기구에 의한 것으로 생각된다. 또한 Ag를 질산염의 분말상태로 첨가하여 만든 YBCO-Ag 복합재료가 금속분말상태로 첨가하여 만들었을 때보다 강도 및 인성값이 더 우수한 것으로 나타났다. YBCO 초전도체의 경우에 강도값과 파괴인성값은 각각 88 MPa와 1.6 MPa√m로 측정되었다. YBCO-15 vol.% Ag의 복합초전도체는 강도값과 파괴인성값이 'A 분말'로 제조하였을 때 각각 124 MPa와 2.9 MPa√m이었으며, 'B 분말'로 제조하였을 때 각각 145 MPa와 3.4 MPa√m로 증가하였다. AgNO₃ 분말을 첨가

한 복합초전도체가 상대적으로 더 우수한 기계적 성질을 가지는 것은 Ag 입자가 더 미세하고 균일하게 분포되었기 때문으로 생각된다. Ag 첨가로 인해 YBCO 복합초전도체의 전류밀도값은 미세하게 증가하는 것으로 관찰되었다.

참 고 문 헌

1. N. McN. Alford, J. D. Birchall, W. J. Clegg, M. A. Harmer, K. Kendall and D. H. Hones, *J. Mater. Sci.* **23**, 761 (1988)
2. J. P. Singh, H. J. Leu, R. B. Poeppel, E. Van Voorhees, G. T. Goudey, K. Winsley, and D. Shi, *J. Appl. Phys.* **66**, 3154 (1989)
3. Chan-Joong Kim, Ki-Baik Kim, Il-Hyun Kuk, Gye-Won Hong, Suk-Woo Yang and Hyung-Shik Shin, Submitted to *J. Mater. Sci. & Eng.* (1997)
4. B. Roper, F. Carmona and S. Flandrois, *Physica C*, **204**, 71 (1992)
5. D. Chen, M.S. thesis, Illinois Institute of Technology, Chicago, IL., U. S. A (1993)
6. E. Mogilko and Y. Schlesinger, *Supercond. Sci. Technol.*, **10**, 134 (1997)
7. Ji-Pang Zhou, Charles C. Sorrell, Shi-Xue Dou and Miles. H. Apperley, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **74**, 7, 1541 (1991)
8. J. P. Singh, Private communications
9. Ronald E. Loehman, A. P. Tomsia, J. A. Pask and Altaf H. Carim, *Physica C*, **170**, 1 (1990)
10. D. S. Kupperman, J. P. Singh, J. Faber, Jr., and R. L. Hitterman, *J. Appl. Phys.*, **66**, 3396 (1989)
11. J. Gilman, *J. Appl. Phys.*, **31**, 2208 (1960)
12. K. T. Faber and A. G. Evans, *Acta. Metall.*, **31**, 4, 565 (1983)
13. A. G. Evans and R. M. McMeeking, *Acta. Metall.*, **34**, 12, 2435 (1986)
14. Jinho Joo, Jung-Gu Kim and Wansoo Nah, submitted to *Supercon. Sci. & Technol.* (1997)
15. S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, M. E. Davis, R. B. Van Dover, G. W. Kammlott, R. A. Fastnacht, and H. D. Keith, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 2074 (1988)
16. F. Deslandes, B. Raveau, P. Dubots and D. Legat, *Solid State Communications*, **71**, 5, 407 (1989)
17. B. Dwir, M. Affronte and D. Pavuna, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 4, 399 (1989)
18. J. Joo, J. P. Singh, T. Warzynski, A. Grow and R. B. Poeppel, *Appl. Superconductivity*, **2**, 6, 401 (1994)
19. Nobuhito Imanaka, Fumihiko Saito, Hisao Imai and Gin-ya Adachi, *Jpn. J. Appl. Physics*, **28**, 4, L580 (1989)