

## 발화합성법에 의한 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ 초전도 선재의 제조

양 석 우 · 이 영 민 · 김 영 순 · 박 정 식\* · 김 찬 중\*\* · 홍 계 원\*\* · 신 형 식†

전북대학교 화학공학부, \*한려대학교 석유화학공학과, \*\*한국원자력연구소 초전도실  
(1998년 6월 11일 접수, 1998년 9월 12일 채택)

### Preparation of $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ Superconducting Wires Prepared by Pyrophoric Synthetic Technique

Suk-Woo Yang, Young-Min Lee, Young-Soon Kim, Jeong-Shik Park\*,  
Chan-Joong Kim\*\*, Gye-Won Hong\*\*, and Hyung-Shik Shin†

School of Chemical Engineering, Chonbuk National University, Chonbuk 561-756, Korea

\*Department of Petrochemical Engineering, Hanlyo University, Chonnam 545-800, Korea

\*\*Superconductivity Research Laboratory, KAERI, Taejon 305-600, Korea

(Received June 11, 1998; accepted September 12, 1998)

요 약:  $YBa_2Cu_3O_{6-x}(Y123)$ -Ag 초전도 선재를 0/20 wt %의 은(Ag)을 첨가한 발화합성분말과 고상반응분말을 사용하여 플라스틱 압출법으로 제조하였다. 플라스틱 압출법은 분말제조, 플라스틱 paste 제조, 다이 압출, binder 소각 및 소결공정을 포함한다. 양질의 초전도체를 제조하려면 원료물질이 균질하고 미세한 분말이어야 한다. 0/20 wt %를 첨가한  $Y_2O_3$ - $BaCO_3$ -CuO precursor 분말을 발화합성(PS)법과 고상반응(MM)법으로 제조하였다. 원료분말이 Y123 초전도상으로 전이되는 생성속도를 공기중에서 여러온도와 시간별로 반응시켜 알아보았다. 발화합성법으로 제조한 분말이 고상반응법으로 제조한 분말보다 Y123상으로 빠르게 전이되었다. 이것은 PS법으로 제조한 분말이 미세한 크기와 균질한 화학적 조성으로 인해 Y123상으로 빠른 전이를 한 것이기 때문이다. 플라스틱 압출법으로 제조한 Y123-Ag 초전도 선재의 임계전류밀도( $J_c$ )는 원료분말의 특징에 따라 150~230  $A/cm^2$  값을 나타내었다. 은을 20 wt. % 첨가한 발화합성분말로 제조한 선재의  $J_c$ 는 230  $A/cm^2$ 이었다.

**Abstract:**  $YBa_2Cu_3O_{6-x}(Y123)$ -Ag high- $T_c$  superconducting wires were fabricated by plastic extrusion technique using pyrophoric synthetic and mechanical mixing powder with and without Ag addition(20 wt. %). This method involves powder preparation, plastic paste making, die extrusion, binder burn-out and the sintering process. In order to fabricate a good-quality superconducting body, it is required to use homogeneous and fine-size powder as a starting materials.  $Y_2O_3$ - $BaCO_3$ -CuO precursor powders with/without Ag addition were prepared both by pyrophoric synthetic(PS) and mechanical mixing(MM) method of raw powders. The formation kinetics of the powder mixtures into Y123 phase was investigated at various temperatures and times in air atmosphere. The powder prepared by PS method was more easily converted into a Y123 phase than the MM powder. The fine size and good chemical homogeneity of the powder prepared by PS method is attributable to the fast formation into a Y123 phase. The critical current density( $J_c$ ) of the Y123-Ag superconducting wires made by plastic extrusion method were in the range of 150  $A/cm^2$ ~230  $A/cm^2$ , depending on the characteristics of starting material powders.  $J_c$  of the wire prepared by pyrophoric synthetic powder with 20 wt. % Ag addition was 230  $A/cm^2$ .

**Key words:** Superconducting Wires, Plastic Extrusion Technique, Pyrophoric Synthetic, Formation Kinetics, Critical Current Density( $J_c$ )

### 1. 서 론

초전도 발전, 초전도 송전 및 전기저장과 같은 에너지 관련산업에 고온 초전도체를 응용하려는 연구가 폭 넓게 진행되고 있다 [1-3]. 현재 고온 초전도체는 낮은 임계전류밀도(critical current density;  $J_c$ ), 선재화의 어려움 등의 해결해야 할 많은 문제점을 안고 있지만, bulk형 초전도체를 이용한 전기저장용 fly wheel 장치 분야에서 많은 연구가 진행되고 있다. 전기저장, 핵융합 발전 등과 같은 대규모 장치에서는 초전도 자석이 사용되며 초전도 자석을 가동하기 위해 일반적으로 구리나 황동으로 제작한 전류인입선

(current lead)으로 초전도 자석에 전류를 공급한다. 이러한 급속재료의 인입선들은 열전달이 빠를 뿐만 아니라 전류가 도선에 흐를 때, 전류인입선에 전기저항이 발생하므로 이 곳을 통해 냉각계의 열이 외부로 방출된다. 이에 따른 냉매(액체헬륨) 사용비와 냉각기 가동비가 초전도 자석의 운용비에서 상당한 비중을 차지하기 때문에 열방출의 원인이 되는 전류인입선의 재료선정이나 설계가 중요하다.

따라서 전류인입선은 모든 초전도 시스템에 사용되는 주요부품으로, 상온의 전원에서 극저온 상태의 초전도자석에 전류를 공급하는 역할을 한다. 따라서 전류인입선은 전기저항에 의한 발열이 적어야 하고 동시에 극저온으로의 열유입도 적어야 하므로, 높은 전기전도도와 낮은 열전도도를 가진 물질로 제작되어야 한다. 이러한 이유로 세라믹 고온 초전도체를 전류인입선[4-5]으로 사용하면 저

† 주 저자 (e-mail: hsshin@che.chonbuk.ac.kr)

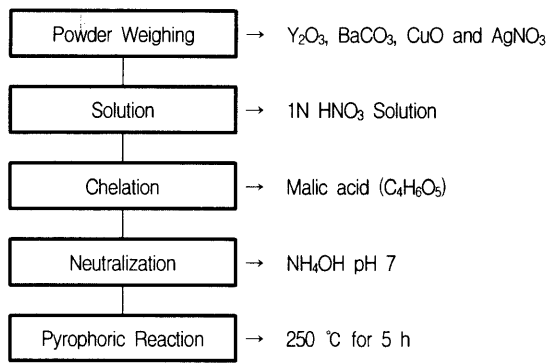


Figure 1. Experimental procedure of pyrophoric synthetic method.

항발생에 따른 열손실이 거의 없으며 적은 단면적에 많은 전류를 흘릴 수 있다. 또한, 초전도 선재를 전류인입선으로 사용하기 위해서는 전기적, 자기적 성질이 우수해야 한다. 이러한 전·자기적 특성을 향상시키기 위한 방법중의 하나로 균질하고 미세한 초전도 원료분말의 제조가 요구된다. 원료분말을 제조하는 방법으로 고상반응법, 발화합성법[6-8], 분무법[9], 동결건조법[10] 및 공침법[11] 등이 있다. 높은 임계전류밀도( $J_c$ )를 갖는 산화물 초전도체를 제조하기 위해서는 원료분말이 화학적으로 균질하고 미세해야 한다. 액상법인 발화합성법은 출발물질을 질산에 녹이는 화학적 혼합방법으로 ball milling의 기계적 방법으로 혼합하는 고상반응법보다 초전도 원료분말이 균질하고 미세하다. 또한 발화합성법은 공정도 간단하고 대량생산도 용이할 뿐만 아니라, 균질하고 미세한 분말의 특성으로 Y123 초전도상의 생성속도가 빠른 장점을 갖고 있다.

본 연구는 발화합성법과 고상반응법으로 초전도 원료분말을 제조한 후, 첫째 Y123상의 생성속도를 알아보았으며, 둘째, organic binder와 혼합하여 plastic extrusion 방법으로 Y123 고온 초전도 선재를 제조하였다. 제조된 초전도체의 초전도 특성은 XRD, SEM, Tc 및  $J_c$  등을 통하여 살펴보았다.

## 2. 실험 및 측정방법

### 2.1. 원료분말의 제조

본 실험에서 사용한 시약은 순도가 모두 99.9%인 Aldrich Chemical Co. 제품의  $Y_2O_3$ , CuO 및 Showa Co. 제품의  $BaCO_3$ 를 출발물질로 사용하여 고상반응법과 발화합성법으로 초전도 원료분말을 제조하였다. 발화합성법의 제조공정을 Figure 1에 나타내었다. 세라믹 원료분말을 혼합할 때 일반적으로 널리 사용하는 고상반응법으로 Y123 초전도상을 합성하기 위하여 몰비로 Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3의 조성이 되도록 각각의 원료물질을 몰비에 따라 칭량하여 유기용제인 알코올을 분산매로  $ZrO_2$  ball을 사용하여 20시간 ball milling 혼합하였다. 발화합성법은 각각의 원료물질을 양론비에 따라 칭량하여 1L, 1N의 질산( $HNO_3$ ) 용액에 녹여 3시간 정도 교반하면 완전히 원료분말이 용해되며, 이 용액은 Cu의 영향으로 푸른색을 띤다. 이 용액을 chelation시키기 위해 양이온 함량에 따른 chelation 비로 malic acid( $C_4H_4O_5$ )를 첨가하고, 암모니아수( $NH_3OH$ )를 사용하여 pH 7로 중화시켰다. 이 용액을 건조기(oven)에서 250 °C, 약 5시간 동안 가열하면 발포가 일어나며 동시에 자연 발화하여 매우 미세한 흑갈색의 분말이 얻어진다. 아래식은 Malic acid를 첨가하여 chelation 되는 것을 보이고 있다.

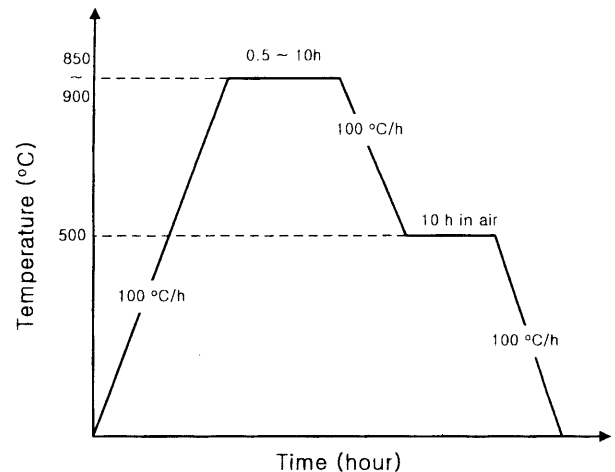
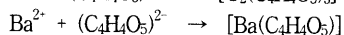
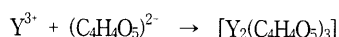
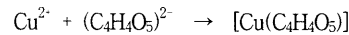
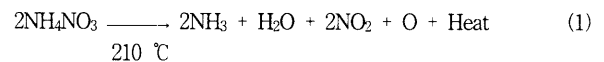


Figure 2. Schematic illustration of reaction process.



Chelation 물질인 malic acid는  $-COOH$ 기가 2개 존재하며,  $-COOH$ 기에 존재하는  $H^+$ 이온이 떨어져 나가고  $Y^{3+}$ ,  $Ba^{2+}$  및  $Cu^{2+}$  이온과 결합한다. 이때 chelation 비는 금속 양이온의 산화상태에 따라  $Y^{3+}$ 의 경우, malic acid와  $Y^{3+}$ 이온의 비가 2:3이고  $Ba^{2+}$  및  $Cu^{2+}$ 의 경우 1:1이 되게 하였다. 원료물질을 녹이는 질산 용액과 중화과정에 사용한 암모니아수가 반응하여 질산암모늄을 형성하는데, 이 질산암모늄은 다음과 같은 반응식에 따라 분해된다.



위와 같이 (1)식의 분해반응에서 생성되는 암모니아, 수증기 및 이산화질소는 기상으로 날아가며, 또한 킬레이트 물질로 사용한 malic acid의 유기물질과 질산암모늄의 분해반응에서 생성되는 발생기 산소 및 반응열로 인하여 급격한 발화반응이 일어나는 것을 알 수 있다.

### 2.2. Y123 상의 생성속도

#### 2.2.1. 원료분말

Y : Ba : Cu의 몰비가 1 : 2 : 3인  $YBa_2Cu_3$  초전도 원료분말과  $YBa_2Cu_3$  : 은(Ag)의 무게비가 8 : 2인 원료분말을 고상반응법과 발화합성법으로 각각 제조하였다. 기계적 혼합(mechanical mixing ; MM)인 고상반응법으로 제조한 시료는  $YBa_2Cu_3O_{6-x}$ (MM123)와  $YBa_2Cu_3O_{6-x}$ -Ag (MM123-Ag)이며, 발화합성(pyrophoric synthetic ; PS)법으로 제조한 시료는  $YBa_2Cu_3O_{6-x}$ (PS123)와  $YBa_2Cu_3O_{6-x}$ -Ag(PS123-Ag)로 4종류의 시료를 제조하였다.

#### 2.2.2. 실험조건

본 실험은 각 시료의 원료분말을 0.5 g 달아 지름 10 mm의 mold를 사용하여 pellet의 형태만 갖출 정도의 압력에 pressing하고 Figure 2와 같은 승온속도, 하소온도, 하소시간, 열처리 조건으로 실험하였다.

### 2.3. 선재제조

#### 2.3.1. Paste 제조

위와 같이 제조한 원료분말은 완전히 초전도상이 될 때까지 890 °C에서 20시간 동안 3번 하소하여 초전도 원료분말을 준비하였다.

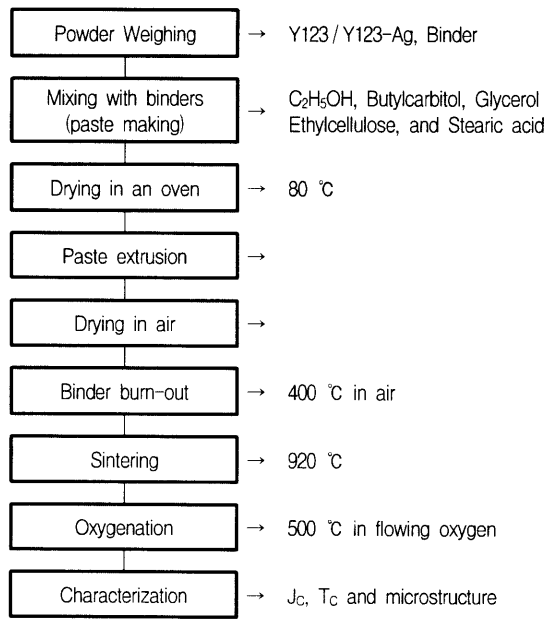


Figure 3. Fabrication procedure of the plastic paste extrusion of Y123-Ag wire.

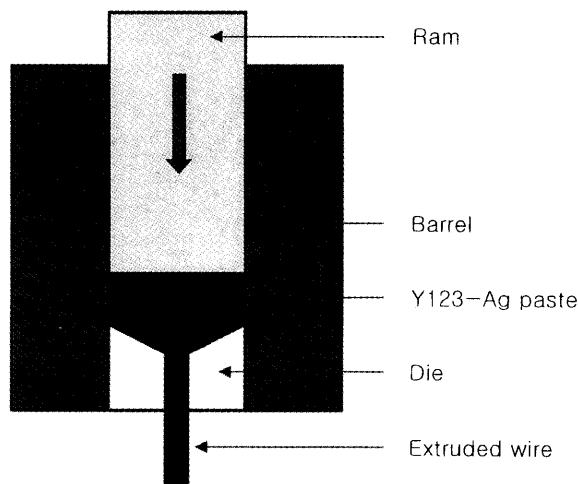


Figure 4. Schematic of the plastic paste extrusion.

Y123/Y123-Ag 초전도 선재의 제조 공정을 Figure 3에 나타내었다. 에틸셀룰로오스, 글리세롤 및 스테아린산은 각각 binder, plasticizer 및 lubricant로 사용되었으며, 에틸알코올과 부틸카비톨의 혼합물은 binder 물질의 solvent로 작용했다[4]. 유기 binder 물질들이 용매에 잘 용해되도록 70~80 °C에서 적당시간 유지하였다. 유기 binder 물질들이 완전히 용해된 후, 초전도 원료분말을 용액에 넣고 magnet bar를 사용하여 적당한 점도를 갖는 슬러리 상태가 될 때까지 일정한 온도를 유지하며 혼합하였다.

### 2.3.2. 선재제조

건조된 paste를 Figure 4에 예시한 것처럼 직경 3 mm의 die를 사용하여 선재형태로 뽑아내었다. 압출된 선재는 상당한 탄력성을 지니고 있음을 보여주었으며, 세라믹 초전도체도 이 공정에 의해 다양한 형태로의 가공이 가능한 것을 보였다. 압출된 선재는 대기

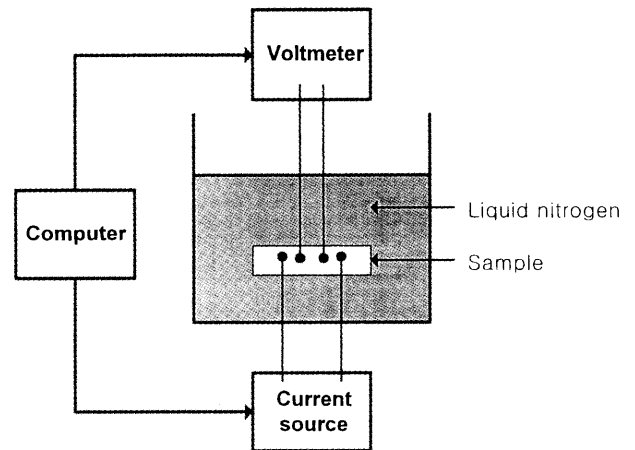


Figure 5. Schematic diagram of four-point probe measurement for  $J_c$ .

중에서 건조하였고, 건조기간은 약 1달 가량이 소요되었으며, 이렇게 서서히 건조함으로써 선재가 불규칙하게 휘어지는 것을 방지할 수 있었다. 또한, binder를 제거하기 위해서 제조된 선재를 공기 중에서 100 °C/h의 속도로 가열하여 400 °C로 유지하여 완전히 태운 다음 상온까지 서서히 냉각하였다. Y123-Ag 초전도 선재는 920 °C에서 20시간 소결하였으며, 정방정계에서 사방정계로 상전이를 위하여 500 °C에서 60시간 동안 산소를 흘리면서 서냉하였다.

### 2.3.3. 임계전류밀도 측정

Figure 5는 77 K에서, 시편의  $J_c$ 를 측정하기 위한 장치의 개략도이다. 측정방법은 4단자법을 사용하였는데 DC 전원 공급기를 사용하여 직류전류를 흘려주었다. 이 때 전류의 세기를 서서히 증가시키면서 가운데 1 cm 간격의 2전압강하 측정단자 사이에서 ~1  $\mu V$ 의 전압신호가 발생하였을 때의 전류세기를 임계전류로 측정하여 이를 시편의 단면적으로 나눈 값이 바로  $J_c$ 에 해당하는 값이 된다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Y123 초전도상의 생성속도

Figure 6은 공기중에서 850 °C, 30분동안 하소한 (a) PS123-Ag, (b) MM123-Ag, (c) PS123 및 (d) MM123 분말의 X-ray 회절분석이다. 모든 시편에서  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$  및  $CuO$ 와 같은 원료물질의 peak이 관찰된다. 발화합성법으로 제조한 PS123과 PS123-Ag 시편의 경우, 잔존하는  $BaCO_3$ 상이 다른 분말(MM123, MM123-Ag)보다 작다. 이것은 Y123상의 생성반응에서 PS분말이 MM분말보다 상대적으로 빠르다는 것을 의미하며, 이것은 PS분말이 화학적으로 균질하고 미세하기 때문일거라 여겨진다. Fig. 7은 850 °C, 30분동안 하소한 (a) PS123-Ag, (b) MM123-Ag, (c) PS123 및 (d) MM123 시료를 주사전자현미경(SEM)을 통하여 관찰한 것이다. 발화합성 분말이 고상반응분말보다 입자가 작은 것을 알 수 있고 또한, 20 wt. %의 Ag가 첨가된 시료의 입자가 Ag를 첨가하지 않은 시료보다 큰 것으로 보아 Ag가 초전도상의 입자성장을 촉진하는 것으로 보인다. Figure 8은 공기중에서 880 °C, 30분 동안 하소한 (a) PS123-Ag, (b) MM123-Ag, (c) PS123 및 (d) MM123 분말의 X-ray 회절분석이며, Figure 9는 900 °C, 30분 동안 하소한 (a) PS123-Ag, (b) MM123-Ag, (c) PS123 및 (d) MM123 분말의 X-ray 회절분석이다. 하소시간과 온도가 증가할수록 모든 시편에

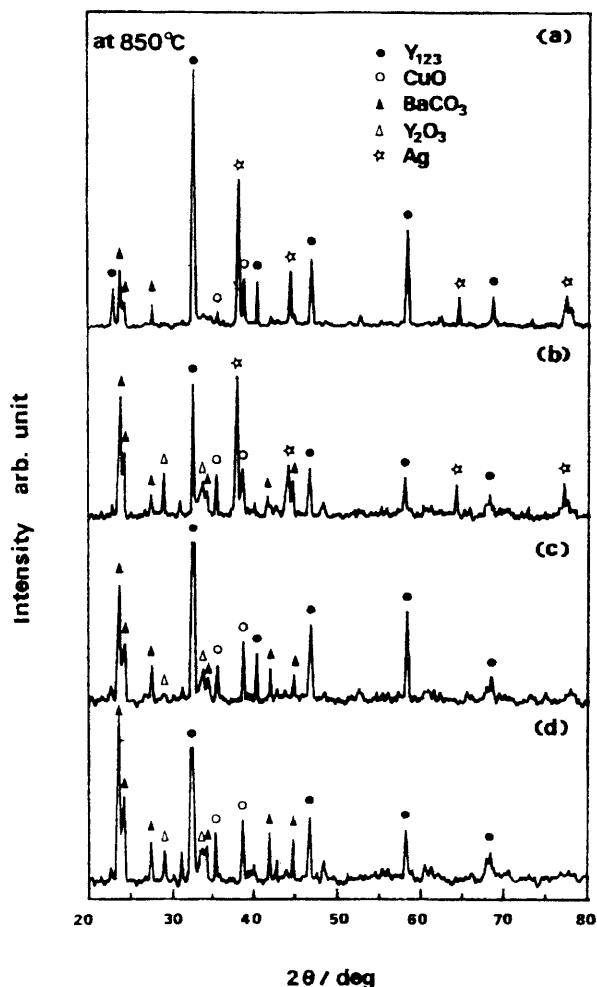


Figure 6. XRD patterns of samples reacted at 850 °C for 30 minutes. (a) PS123-Ag, (b) MM123-Ag, (c) PS123 and (d) MM123.

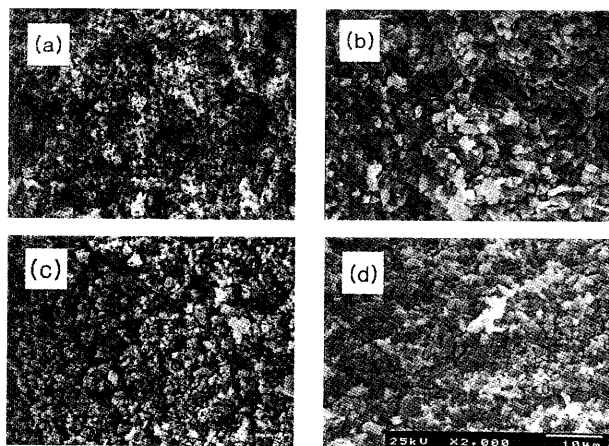


Figure 7. SEM microstructures of powders calcined at 850 °C for 30 minutes. (a) PS123-Ag, (b) MM123-Ag, (c) PS123 and (d) MM123.

서 원료물질과 불순물 peak의 세기가 감소하며 상대적으로 초전도 상 peak의 세기는 증가하였다. Figure 10은 900 °C, 30분 동안 하

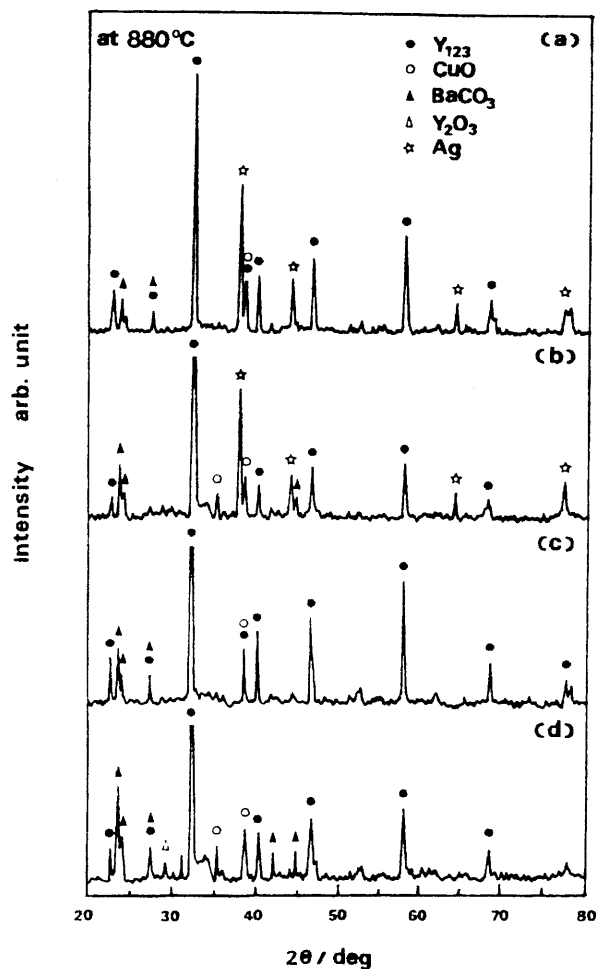


Figure 8. XRD patterns of samples reacted at 880 °C for 30 minutes. (a) PS123-Ag, (b) MM123-Ag, (c) PS123 and (d) MM123.

소한 (a) PS123-Ag, (b) MM123-Ag, (c) PS123 및 (d) MM123 시료의 SEM 사진이다. 여기서도 하소시간과 온도가 증가할수록 모든 시편에서 입자의 성장이 증대된 것을 알 수 있었으며 Ag도 초전도입자 성장에 기여한 것을 확인할 수 있었다. Figure 11은 하소시간과 온도에 따른 시편들의 Y123 상으로의 전환율을 나타낸 것이다. 전환율(X)는 XRD 분석에서 Y123상의 peak 세기를 전체 peak 세기의 비로 측정한 것이며, (2)식에 나타내었다. Figure 11에서 나타난 것처럼, PS분말이 MM분말보다 Y123상으로 빨리 전환되는 것을 알 수 있다.

$$X = (\text{Y123 intensity} / \text{total intensity}) \quad (2)$$

Y123상의 전환율에 대한 결정성장속도[12-13]에 관계되는 식은 Avrami식[14-15]에 따르며 관련식은 다음과 같다.

$$X(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (3)$$

여기서 k는 속도상수이고 n은 Avrami 지수이다. (3)식의 양변에 자연대수를 취하여 정리하면 (4)식이 된다.

$$\ln [ \ln ( 1/(1-X) ) ] = \ln k + n \ln t \quad (4)$$

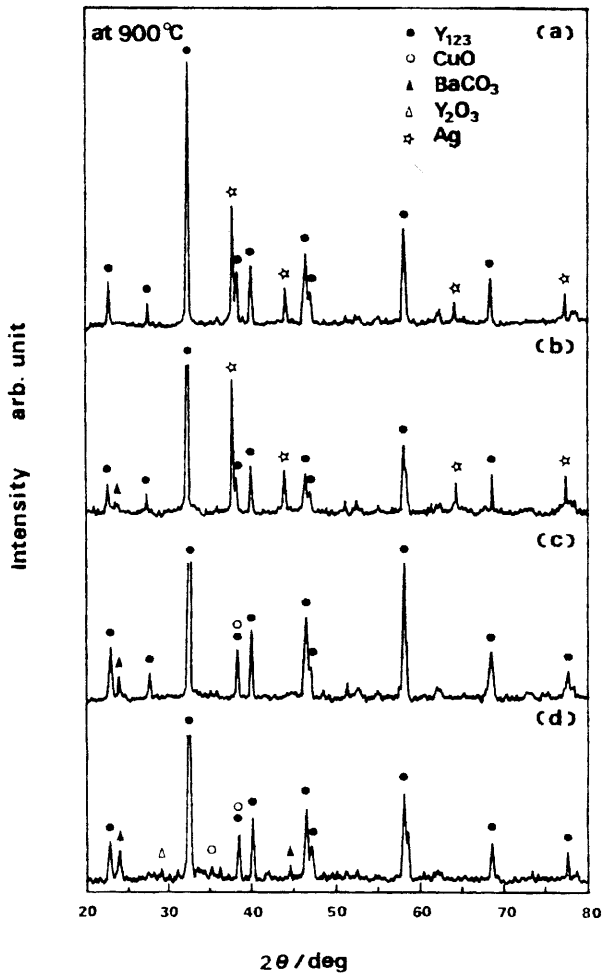


Figure 9. XRD patterns of samples reacted at 900 °C for 30 minutes. (a) PS123-Ag, (b) MM123-Ag, (c) PS123 and (d) MM123.

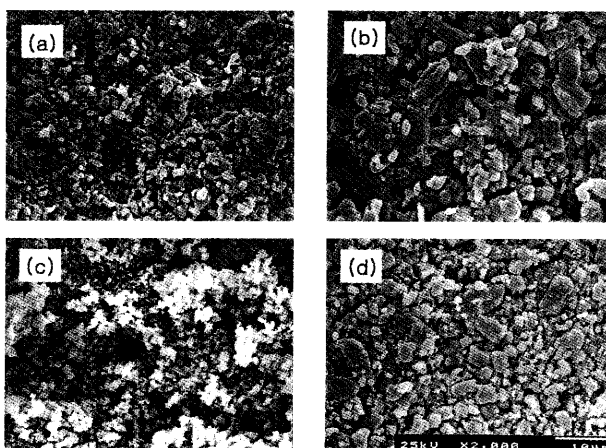


Figure 10. SEM microstructures of powders calcined at 900 °C for 30 minutes. (a) PS123-Ag, (b) MM123-Ag, (c) PS123 and (d) MM123.

(4)식에서,  $\ln [\ln (1/(1-X))]$ 과  $\ln t$ 를 plot하면 직선을 얻게 되며, 그 기울기는  $n$ 이고, 직선의 절편은  $\ln k$ 가 된다.

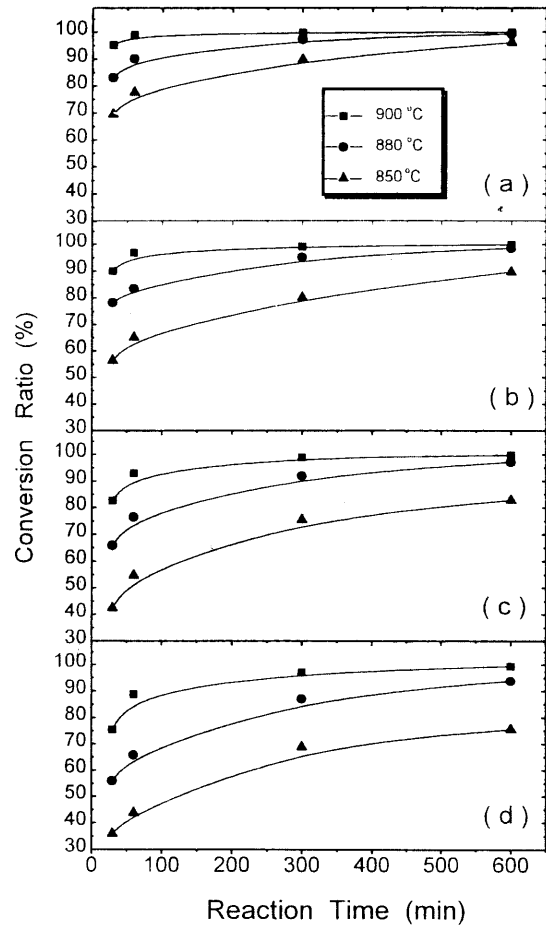


Figure 11. Conversion ratio vs. reaction time and temperature (a) PS123-Ag, (b) PS123, (c) MM123-Ag, (d) MM123.

상전이 반응의 활성화 에너지( $E_a$ )는 다음의 Arrhenius식으로 결정된다.

$$k = A \exp(-E_a / RT) \quad (5)$$

여기서,  $A$ 는 빈도인자,  $R$ 은 기체상수 및  $T$ 는 절대온도이다. (5)식의 양변에 자연대수를 취하면

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (6)$$

여기에서,  $\ln k$ 를  $1/T$ 에 대하여 그리면 직선이 되며, 그 직선의 기울기로부터 활성화에너지를 구할 수 있다.

Figure 12는  $\ln k$ 와  $1/T$ 에 대하여 plot한 그림이며, Table 1에 발화합성법과 고상반응법으로 제조한 초전도 원료분말을 여러 온도(850, 880, 900 °C)와 시간(30분, 1, 5, 10시간)에서 하소한 후, (2)~(6)식을 이용하여 구한 활성화에너지를 나타내었다.

### 3.2. Y123 초전도 선재

#### 3.2.1. 원료분말의 입도측정

발화합성법과 고상반응법으로 각각 제조한 초전도 원료분말을 하소한 다음 각 분말의 입자크기를 비교해 보기 위해 laser를 이용한 장치로 분말의 입도를 측정하였다. 하소조건은 890 °C에서 20시간 동안 3번으로 하였으며 입자 size 분포를 Figure 13에 나타내었다. 발화합성법으로 제조한 (a)와 (c)가 고상반응법으로 제조한 (b)

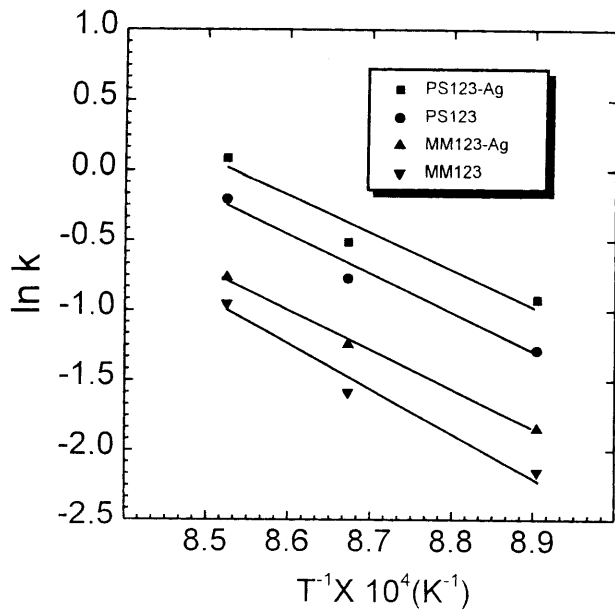


Figure 12. Arrhenius plot of rate constant vs. temperature.

Table 1. Activation Energy of the Powder Precursors for Y123 Formation

Sample	slope	R (J/mol · K)	E <sub>a</sub> (kJ/mol)
PS123-Ag	-2.1835	8.314	181.54
PS123	-2.7844		231.49
MM123-Ag	-2.8165		234.16
MM123	-3.0985		257.61

와 (d)보다 하소한 후에도 분말의 입자가 작은 것을 알 수 있다. 이와 같은 이유로 발화합성법은 액상방법으로 원료물질들을 혼합하기 때문에 제조된 분말이 미세하기 때문이다. 한편, Ag를 20 wt. % 첨가한 분말이 그렇지 못한 분말보다 입자크기가 큰 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 Ag가 입자성장을 촉진하는 작용을 하는 것이기 때문이며, 또한 초전도체에 Ag를 첨가하는 이유로 기계적 특성을 향상시키고 grain들의 입계면에 Ag가 일부 채워지면서 전기적 성질을 향상시키는 작용을 하기 때문인 것으로 알려졌다[16]. 그러나, 아직까지 초전도체 내에서 Ag의 반응 메커니즘에 관하여 자세히 알려지진 않았고 현재 각각적으로 연구가 진행되고 있다 [17-19].

Figure 14는 전자현미경을 통하여 하소한 분말의 입자 크기를 살펴본 것이다. 사진에서 보듯이 발화합성법으로 제조한 분말 PS123 (a)가 고상반응법으로 제조한 분말 MM123 (b)보다 입자가 미세하고 균일한 것을 알 수 있다. Ag를 첨가한 (c) PS123-Ag 와 (d) MM123-Ag는 Ag를 첨가하지 않은 (a)와 (b)보다 입자가 큰 것이 확연히 관찰되었다.

3.2.2. 전기적 성질

발화합성법과 고상반응법으로 각각 제조하여 하소한 초전도 원료분말을 유기 binder와 혼합하여 plastic paste extrusion 방법으로 Y계 초전도 선재를 제조하였다. 이와 같이 제조한 선재를 920 °C에서 20시간 동안 소결한 후 500 °C에서 60시간 동안 산소분위기에서 열처리하여 4단자법으로 임계전류밀도를 측정 한 결과를

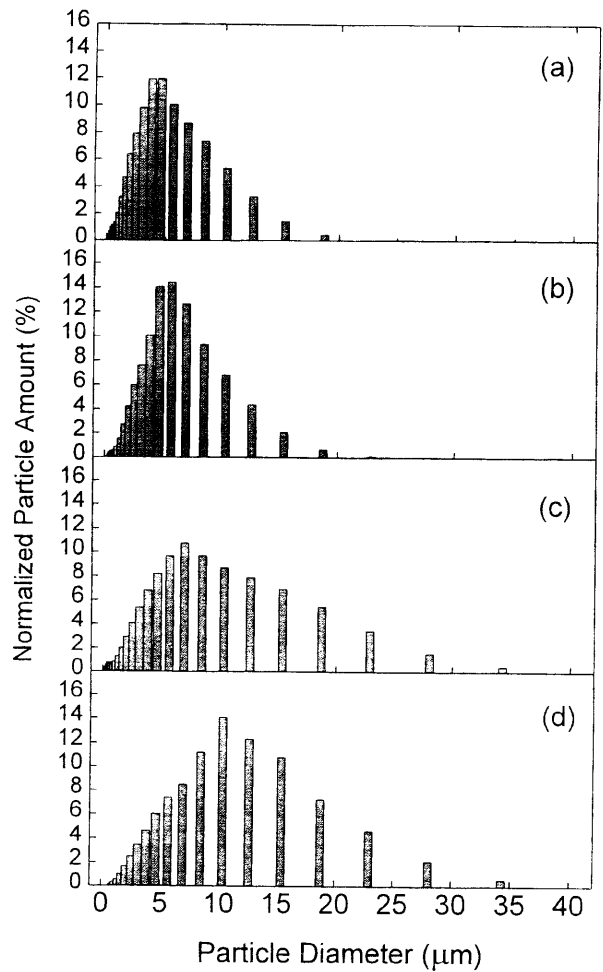


Figure 13. Particle size analysis of powders after calcination (a) PS123, (b) MM123, (c) PS123-Ag and (d) MM123-Ag.

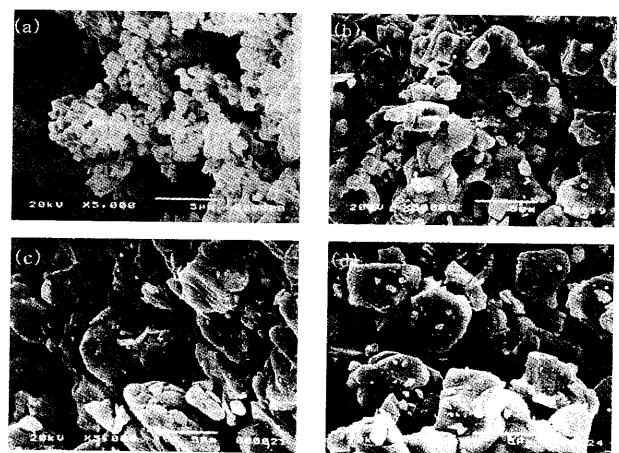


Figure 14. SEM microstructures of powders after calcined (a) PS123, (b) MM123, (c) PS123-Ag and (d) MM123-Ag.

Figure 15에 나타내었다.

PS123-Ag의 J<sub>c</sub>는 230 A/cm<sup>2</sup>였으며, MM123의 J<sub>c</sub>는 150 A/cm<sup>2</sup>로 나타났다. Ag를 첨가한 선재가 그렇지 못한 선재보다 높은 임

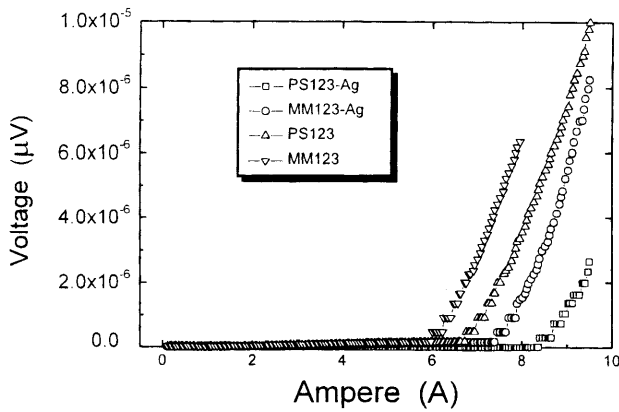


Figure 15. Critical current( $I_c$ ) of wires by plastic pastes extrusion.

계전류밀도 값을 나타낸 것으로 보아 Ag가 초전도입계에 존재함으로써 전기적인 성질이 향상된 것을 관찰할 수 있었다.

#### 4. 결 론

발화합성법으로 제조한 초전도 원료분말이 고상반응법으로 제조한 분말보다 미세하고 균질하여 초전도상으로의 formation kinetic 이 빨랐다. 또한, Ag를 첨가하였을 때 첨가한 시편의 전기적 성질 (PS123-Ag;  $J_c = 230 \text{ A/cm}^2$ )이 향상되었으며, 입자성장에 영향을 주었다.

#### 참 고 문 헌

1. B. R. Weinberger, L. Lynds and J. R. Hull, *Supercond. Sci. Technol.*, **3**, 381(1990).
2. B. Dorri, K. Herd, E. T. Laskaris, J. E. Tkaczyk and K. W. Lay, *IEEE Trans. Mag.*, **27**, 1858(1991).

3. J. L. Wu, J. T. Dederer, P. W. Eckels, S. K. Singh, J. R. Hull, R. B. Poeppel, C. A. Youngdahl, J. P. Singh, M. T. Lanagan and U. Balachandran, *IEEE. Trans. Mag.*, **27**, 1861 (1991).
4. D. Ponnusamy and K. Ravi-Chandar, *J. Mater. Res.*, **8**, 268 (1993).
5. C. J. Kim, K. B. Kim, I. H. Kuk, G. W. Hong, S. D. Park, S. W. Yang and H. S. Shin, *J. Mater. Sci.*, **32**, 5233(1997).
6. D. Bhattacharya, L. C. Pathak, S. K. Mishra, D. Sen and K. L. Chopra, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2145(1990).
7. Y. M. Yang, T. Out, B. R. Jhao, L. Li, Q. J. Ran and R. Y. Jin, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **66**, 312(1989).
8. D. H. A. Blank, H. Kruidhof and J. Flokstra, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **21**, 226(1988).
9. N. Tohge, M. Tatsumisago, T. Minami, K. Okuyama, M. Adachi and Y. Kousaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 1086(1988).
10. S. M. Johnson, M. I. Gusman, D. J. Rowcliffe, T. H. Geballe and J. Z. Sun, *Advanced Ceramic Materials*, **2**, 337(1987).
11. D. Morgan, M. Maric, D. Luss and J. T. Richardson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3357(1990).
12. F. Nava, B. Z. Weiss, K. N. Tu, D. A. Smith and P. A. Psaras, *J. Appl. Phys.*, **60**, 2445(1986).
13. A. J. Chang, S. W. Rhee and S. Baik, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 33(1995).
14. M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103(1939).
15. M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **8**, 212(1940).
16. J. J. Lin, T. M. Chen, Y. D. Yao, J. W. Chen and Y. S. Gou, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 497(1990).
17. F. Yeh and K. W. White, *J. Appl. Phys.*, **70**, 4989(1991).
18. A. K. Gangopadhyay and T. O. Mason, *Physica C*, **178**, 64 (1991).
19. M. E. Tidjani and R. Gronsky, *Physica C*, **191**, 260(1992).