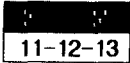


고온 초전도 전류제한기용 후막의 특성 연구



A Study on Characterization of Thick Film used as Superconducting Fault Current Limiter

조동언*, 박경국*, 김동원***, 정길도**, 한병성*
(Dong-Eon Cho*, Kyung-Kuk Park*, Dong-Won Kim***, Kil-Do Chung**, Byoung-Sung Han*)

Abstract

In this paper, to fabricate a superconducting fault current limiter(FCL) of thick film type, $YBa_2Cu_3O_x$ superconducting thick films were fabricated by surface diffusion process using the screen printing method. Powder mixture of $3BaCuO_2+2CuO$ was screen printed on Y_2BaCuO_5 ($d=15mm$). And critical current densities of the thick films were observed as the sintering temperature($920^\circ C \sim 950^\circ C$) and holding time($2h \sim 10h$). Based on experimental data, the thick films for superconducting FCL were sintered at $940^\circ C$ in 2 hours. The superconducting FCL with a current limiting area of $1mm$ wide and $66mm$ long was prepared on Y_2BaCuO_5 substrate. To measure the characterization of the fabricated FCL, an alternating voltage (60Hz) was applied to the FCL in 77K liquid nitrogen. At an applied voltage of 4V, the FCL was limited from 20A into 0.6A not farther than 0.5ms.

Key words(중요용어) : diffusion process, Y_2BaCuO_5 substrate, fault current limiter(FCL), thick film

1. 서 론

계통의 단락사고가 전력시스템에서 발생될 때 큰 사고전류가 회로에 흐르게 된다. 이 사고전류는 대개 회로에 연결되어있는 회로차단기(circuit breaker)에 의해 차단된다. 그러나 일반적으로 회로차단기는 빠른 속도로 사고전류를 제한할 수 없다. 큰 사고전류는 시스템의 전기장비에 기계적, 열적 손상을 주기 때문에 시스템에 사고전류제한기(FCL)를 도입하는 것이 바람직하다. FCL에는 전류제한 리액터, 영구 전력휴즈^{1), 2)}, 전류제한 와이어 그리고 초전도 사고전류제한기^{3), 4)}등 여러 종류가 있다.

사고전류제한기 중 초전도 사고전류제한기는 뛰어난 전류제한특성을 보인다. 사고전류가 초전도체의 임계전류값을 넘었을 때 초전도체는 초전도상태

에서 상전도상태로 변하게 된다. 이것은 사고전류를 제한하는 저항을 발생시키게 된다.

고온 초전도체를 이용한 초전도 사고전류제한기는 저온형 제한기보다 액체질소 또는 프레온을 냉매로 사용할 수 있기 때문에 더 경제적인 냉각시스템을 갖는다. 최근들어 작은 단면적으로 높은 J_c 를 갖는 고온 초전도 막의 제조가 가능하게 되었다. 비초전도 상태의 저항이 보통의 금속성 초전도체보다 훨씬 크기 때문에 대면적의 초전도 산화막이 대전류 고전압의 FCL로 응용가능하리라 본다.

일반적인 후막의 제조방법으로는 스크린 프린팅법(screen printing)^{5), 6)}, 플라즈마 용사법(plasma spraying)⁷⁾, 페인팅법(painting)⁸⁾등이 있다. 이 중 스크린 프린팅법은 제조공정이 간단하고 또한 경제적이며 별도의 식각작업 없이 한꺼번에 넓은 면적의 회로 제작이 가능하다는 장점을 가지고 있기 때문에⁹⁾ 후막 제조시 일반적으로 사용되고 있다. 이러한 $YBa_2Cu_3O_x$ 후막은 $BaCuO_2+CuO$ 의 혼합물과 Y_2BaCuO_5 세라믹 기관과의 확산공정에 의해 제조할 수 있다¹⁰⁾.

본 논문에서는 후막형 고온 초전도 전류제한장치의 제작을 위해 녹색상(green phase)인 다결정

* : 전북대학교 전기공학과
(전북 전주시 덕진구 덕진동 664-14, Fax : 0652-277-0918, E-mail : brave@electric.chonbuk.ac.kr)

** : 전북대학교 전기전자제어공학부, 공업기술연구소

*** : 전북대학교 산업공학과

1998년 9월 28일 접수, 1998년 11월 23일 심사완료

Y₂BaCuO₅기판 위에 스크린 프링팅법을 이용하여 후막을 제작하였다. 확산에 따른 YBa₂Cu₃O_x의 후막 형성과정을 온도와 유지시간별로 그 특성을 살펴보고 있다. 결정된 최적의 조건을 토대로 미세형상화된 후막형 고온 초전도 전류제한기를 제작하여 전류제한 특성을 연구하였다.

2. 실험방법 및 측정

2-1. 확산법에 의한 후막제작

확산법을 이용한 YBa₂Cu₃O_x(Y123) 후막제작을 위해 먼저 Y₂O₃:BaCO₃:CuO=1:1:1이 되도록 혼합하여 하소 및 소결을 걸쳐 Y₂BaCuO₅(Y211) 단상을 준비하였다. Y211분말을 약 3ton/cm²의 압력으로 가압하여 지름 15mm인 원형 기판을 제작하였다. 3BaCuO₂+2CuO의 반응물질은 BaCO₃와 CuO가 몰비 3:5가 되도록 혼합한 후 ethanol을 이용하여 milling하였다. 이 시료를 산소분위기(in O₂), 860℃에서 24시간동안 1차 하소한 후 다시 분쇄하여 900℃에서 24시간동안 2차 하소하여 미세 분말로 분쇄하였다. 준비된 분말에 ethyl cellulose를 첨가하고 2-Propanol을 매체로 milling하여 분말과 ethyl cellulose가 균일하게 혼합되도록 하였다. 균일하게 혼합된 파우더에 2-(2-Butoxyethoxy) ethyl acetate를 혼합하여 프린팅용 paste를 제조하였다. 표 1은 본 논문에서 사용한 여러 가지 첨가제의 조성비(wt%)를 나타낸 것이다.

표 1. paste의 조성비

Table 1. Organic additives in the paste.

compound	조성비 (wt%)
원료분말 (3BaCuO ₂ +2CuO)	56
n-butyl carbitol acetate	40
ethyl cellulose	4

제조된 paste를 325mesh silk screen과 탄력성이 좋은 고무 squeezer를 이용하여 2번 또는 3번을 프링팅하였다. 한 번 프링팅 했을 때 후막의 두께는 10~15μm정도로써 두께 30~50μm로 Y₂BaCuO₅기판 위에 프링팅하여 열처리 하였다. 열처리 조건은 다음과 같다. 용매(solvent) 성분을 제거하기 위해 140℃에서 45분간 유지하고, 용질(resin)을 최대한 연소시키기 위해 350℃에서 20분간 유지하였다. 그 후

8℃/min의 속도로 970℃까지 가열하고 5분동안 유지한다. YBa₂Cu₃O_x의 후막 형성과정을 온도와 유지시간별로 그 특성을 살펴보기 위해 공기(in air)중에서 15℃/min의 속도로 각각 950℃, 940℃, 930℃, 920℃까지 온도를 내리고 소결온도의 유지시간은 2h, 3h, 6h, 10h 행하였다. 그리고 1℃/min의 속도로 450℃까지 내린 후 막의 산소함유량을 증가시키기 위해 산소분위기(in O₂)에서 약 6시간동안 열처리를 행하였다. 마지막으로 3℃/min의 속도로 상온으로 냉각시켰다. 후막제작공정도는 그림 1에 나타내었다.

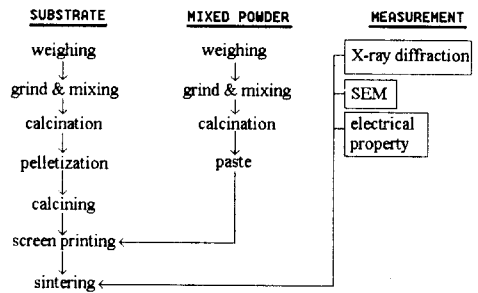


그림 1. 초전도 후막의 제작공정도

Fig. 1. The diagram of preparation for superconducting thick film.

2-2. 후막형 고온초전도 전류제한기 제조

미세형상화 된 후막형 고온초전도 전류제한기의 모델은 상전도시 충분히 높은 저항을 필요로 하기

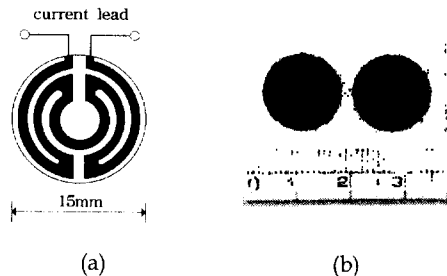


그림 2. 초전도 사고전류제한장치 모델

(a) Y211기판위의 스위칭소자 설계 (b)제작된 Y123패턴과 전극단자 사진

Fig. 2. The circuit model for superconducting FCL device

(a) design for Y123 switching element on Y211 substrate, and

(b) photograph of Y123 pattern and contact on the Y211 substrate.

때문에 그림 2(a)와 같이 설정하였다. Y211원형기판($\phi=15\text{mm}$)위에 전류제한 동작부분의 선폭은 1mm, 전체 길이는 약 66mm이었다. 그림 2의 (b)는 제작된 Y123패턴과 4단자 측정을 위한 전극단자의 사진을 보여주고 있다.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 후막형성 과정의 최적조건을 토대로 Y_2BaCuO_5 기판은 1100°C 에서 24시간 동안 열처리한 시편을 사용하였으며 그 기판위에 프린팅된 paste의 소결온도와 유지시간은 940°C 에서 2시간 실시하였다.

2-3. 특성 측정

소결온도와 유지시간에 따라 형성된 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 후막의 결정성, 방향성 및 상구조 결정을 위해 X-Ray diffractometer(Rigaku III-A)를 이용하여 회절피크를 비교 분석하였다. 또한 후막표면과 파단면의 결정상 및 입자크기의 분포형태를 관찰하기 위해 주사전자현미경(scanning electron microscopy : SEM)을 사용하였다.

초전도체의 전류밀도는 4단자법을 이용하였다. electric criterion의 경우 $1\mu\text{V}/\text{cm}$ 일 때를, resistivity criterion인 경우는 $10\text{-}12\Omega\text{cm}$ (ASTM ; American Standard for Testing and Measurement)일 때 측정된 전류값을 임계전류로 정하고 있다. 먼저 임계전류밀도 측정을 위해 지름 15mm인 원형기판 위에 길이 2mm, 폭 0.5mm의 형태로 미세프린팅(그림 2(b))하여 후막을 제작하였다. 또한 접촉저항을 최소화하기 위해 전극(terminal)을 금(Au)으로 코팅하고, 은풀(silver paste)을 이용하여 은선(silver wire)을 전극에 부착시켰다. 이렇게 준비된 시편을 액체질소에 담근 후 dc power supply(HP 6641A)로 전류를 0.01A씩 증가시켜 가며 1A까지 공급하였으며 매 순간 nano volt/micro ohm meter(HP 34420A)를 이용하여 전압을 측정하였다. 임계전류 I_c 는 $1\mu\text{V}/\text{cm}$ 를 기준으로 했으며 임계전류밀도는 초전도 후막에서 전류가 흐르는 방향의 단면적을 A라 할 때 $J_c=I_c/A$ 으로 구했다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 후막의 미세구조 및 특성

3.1.1 Y_2BaCuO_5 기판의 열처리 조건에 따른 밀도 변화

Y_2BaCuO_5 (Y211)기판의 소결온도에 따르는 밀도 변화를 알아보기 위해 열처리 조건은 $950^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ (950°C , 1020°C , 1100°C , 1180°C)에서 24시간으로

설정하였다. Y211상이 900°C 부터 합성이 시작되어 1000°C 가 되면 완전히 합성이 되고 약 1200°C 까지 안정한 상인 것으로 알려져 있기 때문이다^{11), 12)}. Y211상은 사방정구조(orthorhombic structure)로서 이론밀도값은 약 $6.22\text{g}/\text{cm}^3$ 이다.

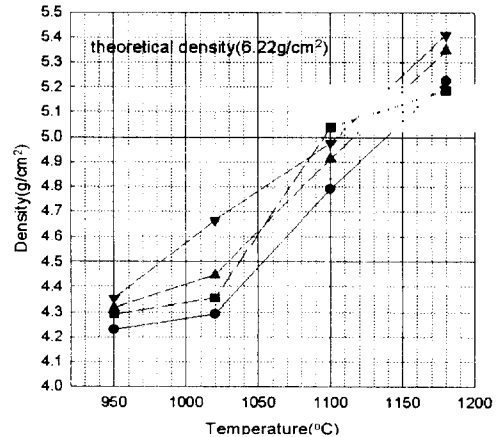


그림 3. Y211기판의 소결온도에 따른 밀도변화 그래프

Fig. 3. Density of Y211 substrate versus temperatures with 24 hours holding time at 950°C , 1020°C , 1100°C and 1180°C .

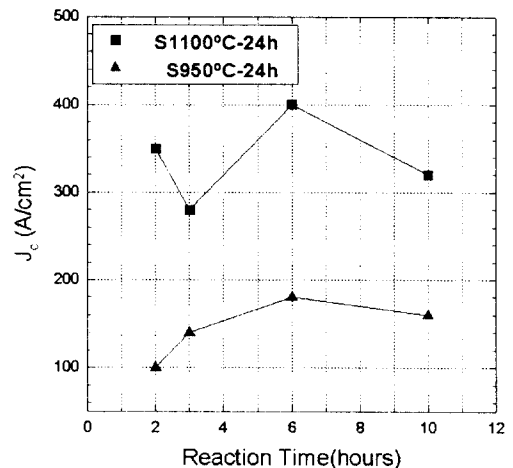


그림 4. 소결온도(930°C)에서의 유지시간에 따른 후막의 임계전류밀도 변화

Fig. 4 Critical current density of thick films as the holding time at sintering temperature

그림 3은 소결온도에 따른 기판밀도를 보여주고 있다. 950°C에서는 이론밀도의 약 68~69%, 1020°C는 69~75%, 1100°C에서 77~81%, 1180°C에서는 84~87%를 각각 나타내었다. 이는 기판의 소결온도 증가에 따라 기판밀도가 증가하고 있음을 보여주고 있다.

3.1.2 후막의 소결온도와 유지시간에 따른 임계 특성

그림 4는 Y_2BaCuO_5 기판의 소결온도가 950°C인 경우와 1100°C일 때로 기판밀도를 달리하였을 경우, $YBa_2Cu_3O_x$ 후막의 임계전류밀도를 살펴보았다. 그림에서처럼 Y211기판의 소결온도가 1100°C인 경우에 후막의 임계전류밀도는 950°C인 경우보다 전체적으로 약 2배 가량 증가하고 있음을 볼 수 있었다. 이는 $BaCuO_2+CuO$ 의 액상소결에 의해 형성되는 후막이 기판밀도의 증가로 입자간의 연결이 좋아져 입자성장이 증가하였기 때문이라 생각된다. 이때 후막의 소결온도는 930°C에서 2, 3, 6, 10시간동안 공기중(in air)에서 열처리한 것이다. 또한 930°C에서 6시간 열처리한 경우에 $400A/cm^2$ 의 최대 임계전류밀도를 얻을 수 있었다. 유지시간이 10시간인 경우, 임계전류밀도가 다소 낮아진 이유는 970°C에서 5분동안 유지한 후 930°C까지 온도를 내리고 유지시 형성된 Y123상이 공기중에 포함되어 있던 불순물 가스의 영향으로 $YBa_2Cu_3O_x+CuO \leftrightarrow Y_2BaCuO_5+L$ (액상) 반응에 의해 저온에서 안정한 Y123상의 일부가 상대적으로 안정한 Y211상으로 분해되었기 때문이라 생각된다. 따라서 장시간의 유지는 임계전류밀도(그림 4) 향상에 효과가 없음을 확인할 수 있었다.

Sadakata N.의 논문¹³⁾에 따르면 혼합분말인 $BaCuO_2+CuO$ 의 DTA분석결과 926°C에서 공정반응(eutectic reaction)이 일어남을 알 수 있다. 이 온도 이상에서 $\alpha Y_2BaCuO_5+3BaCuO_2+2CuO \rightarrow YBa_2Cu_3O_{7.5}$ 의 화학반응에 의해 얻어진 Y123후막($\alpha \gg 1$) 표면의 X-ray 회절 패턴을 그림 5에 나타냈다. 앞절의 열처리 과정에 따라서 녹색상의 기판에 녹아든 $3BaCuO_2+2CuO$ 혼합물은 기판과 반응하여 $YBa_2Cu_3O_x$ 상을 만든다. 흡수과정은 매우 빠르며 용융된 혼합물의 점도(viscosity)와 기판공극의 정도에 영향을 받는다. 그러므로 몇가지 경우에 반응하지 않은 잔류물이 표면에 남으며 그림 5의 X-ray 회절을 통해 관찰할 수 있었다.

그림 5는 유지시간을 2시간으로 일정하게 하고 소결온도를 달리했을 때 나타나는 회절 패턴을 보여주고 있다. 여기서 알 수 있듯이 프린팅법으로 제

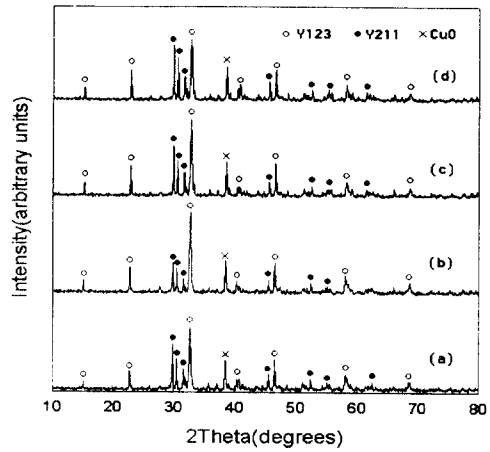


그림 5. 소결온도에 따른 Y123상의 XRD 회절패턴 (a)920°C-2h (b)930°C-2h (c)940°C-2h (d)950°C-2h

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of $YBa_2Cu_3O_x$ thick film dependent on sintering temperature (a)920°C-2h (b)930°C-2h (c)940°C-2h (d)950°C-2h

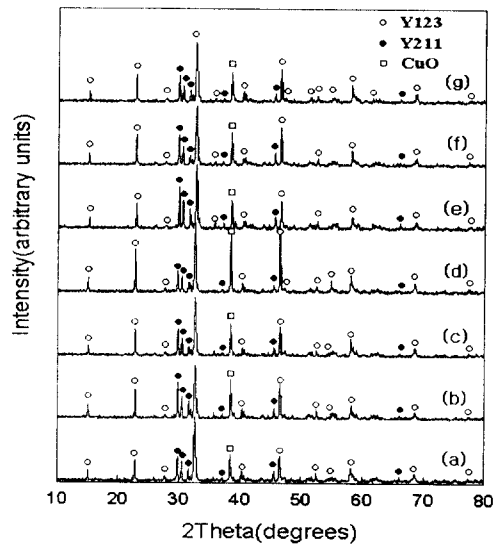


그림 6. 소결온도와 유지시간에 따른 후막시편의 XRD 회절패턴 (a)930°C-2h (b)930°C-3h (c)930°C-6h (d)930°C-10h (e)940°C-2h (f)940°C-3h (g)940°C-6h

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of thick films resulted from sintering temperature and holding time

- (a)930°C-2h (b)930°C-3h (c)930°C-6h
- (d)930°C-10h (e)940°C-2h (f)940°C-3h
- (g)940°C-6h

작된 $YBa_2Cu_3O_x$ 후막은 대체로 쉽게 좋은 초전도성을 갖는 후막의 제작을 재현할 수 있었는데, $2\theta = 32.6^\circ$ 에서 orthorhombic $YBa_2Cu_3O_x$ 의 (103) 피크가 나타났으며 약 38° 부근에서 CuO 피크가 발견되었다. CuO 피크는 후막의 표면위에 나타나며 초전도 특성에는 큰 영향을 주지 않았다. 또한 반응온도가 상승함에 따라 Y_2BaCuO_5 상의 회절피크가 발달하였고 Y123 상의 피크는 930°C-2h 인 후막에서 가장 크게 나타났다.

두 번째 실험으로 위 결과로부터 적합한 온도라 생각되는 930°C 에서 유지시간이 미세조직과 임계특성에 미치는 영향을 조사하였다. 먼저 유지시간에 따른 X선 회절패턴(그림 6)을 보면 거의 동일하게 나타났으나 유지시간이 증가함에 따라 $YBa_2Cu_3O_x$ 에 해당하는 피크의 강도가 다소 강하게 나타났는데 이는 앞에서 언급한 포정반응으로 인한 주상모양의 $YBa_2Cu_3O_x$ 상의 생성이 더욱 촉진된 것으로 사료되며 그림 7의 유지시간별 주사전자현미경(SEM) 사진에서도 관찰할 수 있는 것처럼 생성된 $YBa_2Cu_3O_x$ 상의 결정도가 다소 높음을 의미한다.

표 2는 열처리 온도와 시간에 따른 후막시편의 임계전류밀도를 나타내고 있다. 940°C-2h에서 500A/cm²의 최대 임계전류밀도를 얻을 수 있었다. 또한 930°C-2h과 930°C-6h에서 350, 400A/cm²를 각각 나타내었다. 이처럼 후막시편 모두에서 전류밀도의 큰 차이가 보이지 않은 이유는 열처리 과정중 970°C에서 5분동안 유지하는 동안 BaCuO₂+CuO의 반응물질이 기판으로 빠르게 녹아들어가 확산반응을 일으키고, 임계전류밀도의 크기를 좌우하는 주요소로 후 열처리를 통한 산소공급이 모든 조건에서 골고루 이루어졌기 때문이다.

3-2. 사고전류제한효과

후막형 고온초전도 전류제한기의 모델(그림 2(a))을 제작하여 그림 8과 같은 동작실험회로에 직렬로 연결하여 전류파형을 살펴보았다. 선간저항($r=0.2\Omega$)과 부하저항($R_L=12\Omega$)을 FCL에 직렬로 연결하였다. 또한 60Hz전원을 공급하였다. 제한기의 상전도 저항(R_{300})은 550 Ω 이었다. 그림 9는 FCL의 전류제한

동작파형을 보여주고 있다. 공급전원 4V에 정상전류(I_n)는 0.327A가 흐르고 단락사고시 즉 스위치가 On이 되는 순간 저항이 6.46 Ω 으로 증가하여 최대

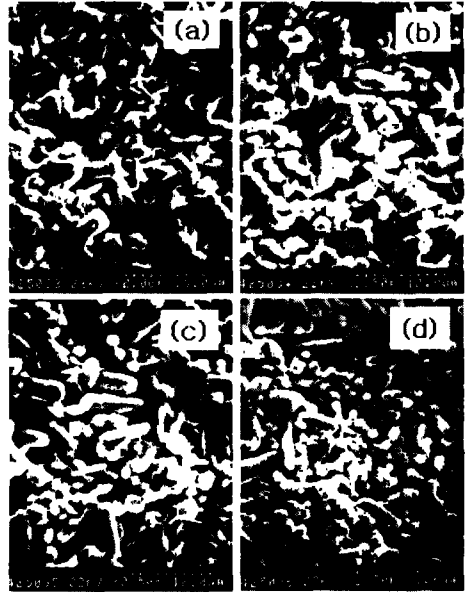


그림 7. 유지시간에 따른 후막표면의 주사전자현미경사진

- (a)930°C-2h (b)930°C-3h (c)930°C-6h
- (d)930°C-10h

Fig. 7. SEM photographs of fracture surface of thick films from the different holding time at the 930°C

- (a)930°C-2h (b)930°C-3h (c)930°C-6h
- (d)930°C-10h

표 2. 열처리 조건에 따른 임계전류밀도
Table 2. Critical current density with firing condition

Sample NO.	Firing temp.(°C)	Firing time(hour)	Jc(77K) (A/cm ²)
1	920	2	250
2	920	3	300
3	930	2	350
4	930	3	280
5	930	6	400
6	930	10	320
7	940	2	500
8	950	2	260

전류피크는 0.5ms 이내에 20A에서 0.6A로 효과적으로 제한되고 있음을 볼 수 있었다.

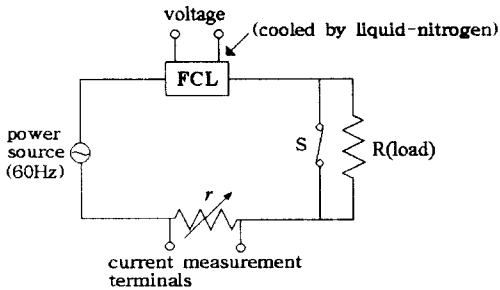


그림 8. 전류제한장치의 동작시험회로
Fig. 8. The schematic diagram of the FCL experimental circuit

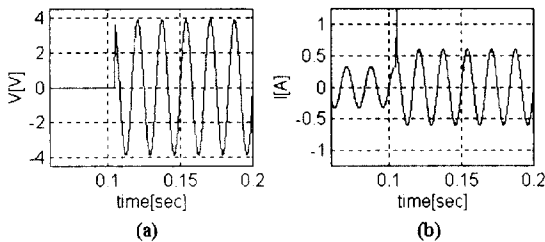


그림 9. 전류제한파형 (a)전압 (b)전류
Fig. 9. Current limiting waveform
(a)voltage (b)current

4. 결론

본 연구에서는 스크린 프린팅법을 이용하여 Y_2BaCuO_5 기판위에 $YBa_2Cu_3O_x$ 후막을 제작하였다. $920^\circ C$ 에서 $950^\circ C$ 으로 소결온도를 달리하여 각각 2~10시간동안 유지한 후막의 구조적 및 전기적 특성을 측정 한 결과와 얻어진 최적조건으로 지름 15mm인 Y_2BaCuO_5 원형기판 위에 선폭 1mm와 전체길이 66mm인 후막형 전류제한장치를 제조하여 파형을 측정 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Y_2BaCuO_5 기판의 소결온도에 따른 밀도변화는 $950^\circ C$ 에서 이론밀도의 약 68~69%, $1020^\circ C$ 는 69~75%, $1100^\circ C$ 에서 77~81%, $1180^\circ C$ 에서는 84~87%를 각각 나타내었다. 이는 기판의 소결온도 증가에 따라 기판밀도가 증가하고 있음을 보여주고 있다.

(2)소결온도($930^\circ C$)의 유지시간에 따른 $YBa_2Cu_3O_x$

후막의 임계전류밀도살펴볼 때, Y_2BaCuO_5 기판의 소결온도가 $950^\circ C$ 보다 $1100^\circ C$ 에서 임계전류밀도가 약 2배 가량 높게 나타남을 볼 수 있었다.

(3)후막시편의 임계전류밀도는 큰 차이는 없었으나 $940^\circ C$ -2h에서 $500A/cm^2$ 의 최대값을 보였다. $930^\circ C$ -2h과 $930^\circ C$ -6h에서 $350, 400A/cm^2$ 를 각각 나타내었다.

(4)저항형 전류제한기의 모델을 제작하였고, 단락사고시 단락사고전류 20A가 흐르게 되고 최대전류피크는 0.5ms 이내에 0.6A로 효과적으로 제한함을 볼 수 있었다.

참 고 문 헌

1. T. Itoh, T. Miyamoto, Y. Wada, T. Mori and Sasao: IEEE Trans. on Power Apparatus and Systems, Vol PAS-92, No.4, p.1292-1297, 1973.
2. Y. Wada, Y. Takagi, T. Mori, S. Hamano, T. Miyamoto and Itoh: IEEE Trans. on Industry Applications, Vol.IA-16, No.1, p.30-38, 1980.
3. Thuries E, Pham V.D, Laumond Y, Verhaege T, Fevrier A, Collet M and Bekaled M, IEEE Trans. Power Delivery 6: 801, 1991.
4. D. Itoh, K. Tsurunaga, E. S. Yoneda, Y. Sugiyama, T. Hara, K. Okaniwa, H. Hoshino and Y. Yamamoto: IEEE Trans. on Magnetics, 27: 2345, 1990.
5. J. Tabuchi and K. Utsumi, "Preparation of Superconducting Y-Ba-Cu-O Thick Film with Preferred C-axis Orientation by a Screen Printing Method", Appl. Phys. Lett., 53 (7) pp 606-608, 1988.
6. D. Bhattacharaya, C. K. Maiti, P. Pramanik, T. K. Dey, S. K. and K. L. Chopra, "Structural and Electrical Properties of Screen Printed Thick Films of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Superconductors", Thin Solid Films, 164, pp 115-118, 1988.
7. B. Gudmundsson, H. Wang, R. A. Neiser, B. Katz, and H. Herman, "The Effect of Heat Treatment Environment on the Superconducting Properties of Plasma Sprayed $YBa_2Cu_3O_y$ Deposits", J. Appl. Phys., 67 (5) pp 2653-2655, 1990
8. D. K. Aswai, S. K. Gupta, A. K. Debnath, G. P. Kothiyal, S. C. Sabharwai and M. K. Gupta, "Preparation of Adherent Y-Ba-Cu-O Thick Films and the Effect of Silver Doping", Supercon. Sci. Technol. 4 pp 188-191, 1991.
9. F. Wellhofer, J. S. Abell, D. Holland and E. A. Logan, "Interface Studies on Screen

- Printed YBCO Superconducting Ceramics", *Physica C*, 153-155, pp 399-400, 1988.
10. N. V. Vuong, E. V. Raspopina and B. T. Huy, "Thick films of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ prepared on Y_2BaCuO_5 substrates", *Supercon. Sci. Technol.* 6 pp 453-459, 1993.
 11. 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.
 12. R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. Vandover, D. W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Romeika, E. A. Rietman, S. Jahurak and G. P. Spnosa, *Phys. Rev. Lett.* 58, p980, 1988.
 13. Sadakata N, Sugimoto M, Kohno O and Tachikawa K *IEEE Trans. on Magnetics*, 25: 2180, 1989.