

TEXTURA DE PELICULAS EPITAXIALES DE YBCO CRECIDAS EN DIFERENTES SUBSTRATOS MgO POR DEPOSICION LASER PULSADA

A. Lamagna

Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. del Libertador 8250, 1429 Buenos Aires

S. Nicoletti, L. Corra

CNR Instituto LAMEL, I-40126 Bologna, Italy.

Películas epitaxiales de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) fueron crecidas "insitu" mediante ablación de una pastilla sintetizada de YBCO por un láser excímero XeCl, sobre sustratos de SrTiO_3 , LaAlO_3 , MgO y YSZ. La orientación relativa de la estructura de granos del YBCO y al celda del sustrato se investigó mediante rayos X y con micrografías planares TEM. En particular, se estudiaron películas delgadas crecidas en sustratos MgO cuyas superficies tenían pequeña desviación angular con respecto a su plano (100). La textura "en-plano" se encontró epitaxialmente relacionada a la estructura cristalina del sustrato como lo predice la teoría de epitaxis por sitios vecinos coincidentes de la red. Se observó que el crecimiento del YBCO es según direcciones preferenciales a medida que los ángulos de corte del sustrato con su plano 100 aumenta. Esta "polarización" en el crecimiento según direcciones particulares ha sido explicada en términos de las constricciones que impone la superficie escalonada en la nucleación de granos. Se hizo un estudio comparativo de las propiedades eléctricas de transporte y los parámetros de la textura de la película.

I. INTRODUCCION.

La fabricación de películas delgadas epitaxiales/monocristalinas es de gran interés tanto para el estudio de las propiedades físicas de estos materiales cuando para el desarrollo de dispositivos superconductores. Los estudios de textura de estas películas delgadas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) son importantes en la búsqueda de películas de alta perfección cristalina, sobre sustratos adecuados, aptos para la fabricación de dispositivos electrónicos.

Se han obtenido películas epitaxiales de YBCO orientadas *c* perpendicular a la superficie del sustrato con altas densidades de corriente crítica ($>10_6$ A/cm² a 77 K) cuando se logra un adecuado control en la microestructura y en la pureza de la composición¹⁻².

La relación entre las características estructurales de las películas epitaxiales y los mecanismos de crecimiento con objeto de una amplia investigación. Uno de los requerimientos más fuertes para obtener un crecimiento epitaxial es un buen ajuste reticular entre el sustrato y la película. Un sustrato convencionalmente usado es el SrTiO_3 el cual tiene una estructura de perovskita con un desajuste del 2% entre los ejes *a* del YBCO y sustrato. De todas maneras este sustrato no es adecuado para aplicaciones discretas debido a su alta constante dieléctrica. Entonces, si estudian otros sustratos, con miras a aplicaciones concretas, como ser el MgO, el ZrO_2 estabilizando con ytrio (YSZ) y el LaAlO_3 .

Películas con excelentes propiedades de transporte han sido crecidas sobre MgO a pesar de

existir un desajuste entre los parámetros de la red del 9%. La textura de las películas es muy importante para comprender las propiedades de transporte del material, que se ven afectadas por los defectos y la desorientación de los granos en el plano de la película, ya que como es sabido para alta temperatura de deposición y con presión de oxígeno adecuada las películas crecen con eje *c* perpendicular al sustrato.

Las películas de YBCO presentan una alta densidad de bordes gemelos (Twin boundaries) como resultado de la transformación tetragonal-ortogonal que ocurre en el material durante su enfriamiento desde la temperatura de deposición hasta la temperatura ambiente, independientemente de la técnica de crecimiento y sustrato empleados^{4-6,21}.

En particular, la estructura de las películas crecidas en MgO también presentan dominios alineados según direcciones preferenciales, que pueden predecirse según una teoría de epitaxis modificada⁴ llamada: "Near Coincident Site Lattice" (NCSL). Se observan dos estados de epitaxis mayoritariamente poblados, uno con la [100]YBCO a lo largo de la [100]MgO y otro con la [100]YBCO a lo largo de la [110]MgO. Para las películas crecidas en sustratos MgO con diferentes preparaciones superficiales se observó que: cuando la morfología superficial del sustrato degrada, el número de posibles orientaciones "in-plane" aumenta, dando como resultado^{3,7,4,5} una fuerte disminución de la J_c . Se crecieron películas de YBCO sobre sustratos de MgO ópticamente pulidos con la superficie ligeramente desviada con respecto al plano (100), que mostraron una

pequeña influencia en la corriente crítica para ángulos de desviación $\leq 5^\circ$ (cut-off axis), mientras que un fuerte decremento se observó para ángulos mayores⁹.

Fue demostrado que para películas de YBCO crecidas por "sput-tering" sobre YSZ la fracción volumétrica de granos crecidos según una dirección puede controlarse modificando parámetros del proceso de crecimiento, obteniéndose altos valores de J_c cuando se logran poblaciones de granos de $> 90\%$ de una determinada dirección y muy bajos cuando se tienen orientaciones mixtas igualmente pobladas¹⁰

En este estudio mostramos los resultados obtenidos por difracción de rayos X en películas de YBCO crecidas por ablación láser pulsada. Se analizan las orientaciones relativas de los dominios cristalinos de la película y el sustrato, como estas afectan los valores de la densidad de corriente crítica. En particular, se estudian las texturas de películas de YBCO crecidas sobre MgO cuyas superficies tenían una pequeña desviación angular con respecto al plano (100).

II. PARTE EXPERIMENTAL.

Las películas de YBCO, de alrededor 150 nm de espesor, fueron depositadas mediante la ablación de una pastilla sintetizada de YBCO (95% de densidad)^{3,12}. Como sustrato se usaron monocristales ópticamente pulidos de MgO orientados según el plano (100). Todas las experiencias se realizaron con presión dinámica de oxígeno de 25 Pa y temperatura del sustrato de 750 C. La densidad de energía del láser fue 2 J cm^{-2} . Una descripción detallada del arreglo experimental puede verse en la Fig. 1.

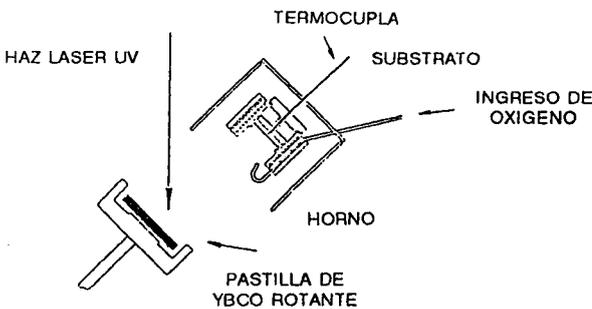


Fig. 1: Esquema de la cámara usada para la deposición de películas por el método de deposición láser pulsada.

La rugosidad de la película y su espesor fueron medidas usando un perfilómetro "alfa-step", en escalones hechos por ataques químicos.

La resistividad versus la temperatura fue medida por el método de cuatro puntas DC en la

geometría de Van der Pauw. Se midió la corriente crítica para campo magnético nulo y entre 17K y 87K. Para este propósito se delinearon tiras angostas de $40 \mu\text{m}$ ancho y $300 \mu\text{m}$ largo, sobre la película usando un sistema de "escritura-directa" por láser. Se utilizaron contactos de oro hechos por "sputtering" y posteriormente recocidos a 450C, 5 min. en atmósfera de oxígeno. Para evitar calentamiento de la muestra, las mediciones se efectuaron con corriente pulsada. Se utilizó el criterio¹³ de corriente crítica de $3 \mu\text{V/cm}$.

La estructura cristalina de la película y el sustrato fue estudiada mediante el uso de difracción de rayos X y micrografías planares TEM (Transmission Electron Microscopy). Las relaciones de orientación entre la película de YBCO y los sustratos se determinaron usando difracción de rayos X, analizando las reflexiones simétricas y asimétricas (Fig. 2).

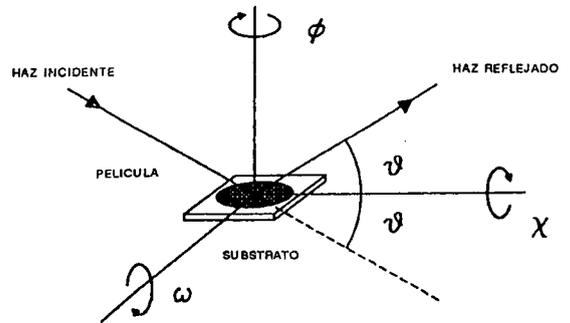


Fig. 2: Esquema de la geometría usada en el difractómetro de rayos X.

En la primera configuración, el difractómetro X es usado en la geometría Bragg-Brentano, obteniéndose el barrido angular en ω - θ que permite calcular la longitud del eje-c a partir de las posiciones θ de los picos 001 de reflexión de la película. La dispersión en los valores del eje-c se deducen a partir de la $\text{FWHM}_{\omega-\theta}$ de estos picos, obteniéndose una idea del grado de homogeneidad en la oxigenación de la película de YBCO. El FWHM_{ω} de la "rocking curve" de la textura fuera del plano de la superficie del sustrato de los granos del YBCO.

En la segunda configuración, el difractómetro X se usa de modo de obtener un barrido ϕ (ver Fig. 3) adecuado para determinar las orientaciones de los granos epitaxiales de YBCO con respecto al retículo del sustrato, y permite obtener la textura "inplane" de la película.

Se analizaron los diagramas de reflexión las familias de planos (038) y (224) del YBCO y del MgO, respectivamente.

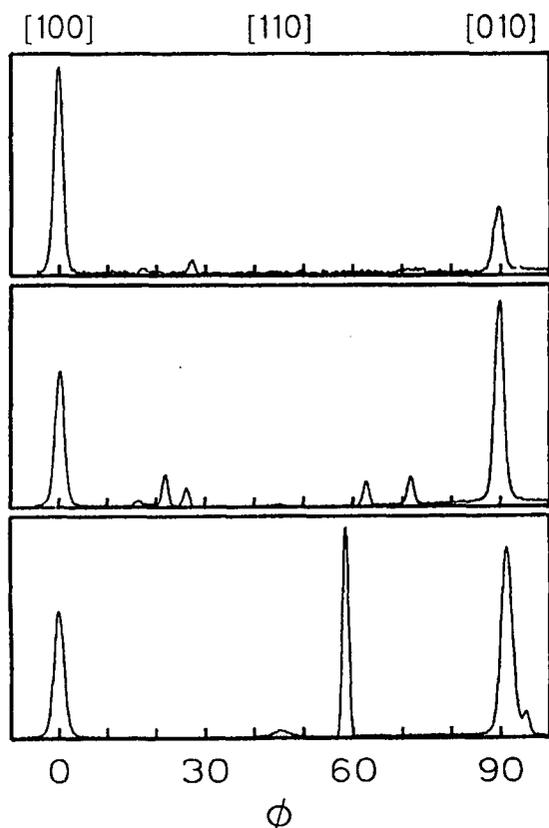


Fig. 3: Diagramas " ϕ -scan" de rayos X para las reflexiones 038 de las tres películas de YBCO crecidas sobre MgO con ángulos de "cut-off" de 0.80° (1), 1.23° (2) y de 4° (3). La posición angular de $\phi = 0^\circ$ corresponde a la dirección "in-plane" [100] del sustrato.

Se prepararon muestras planares TEM mediante pulido mecánico y adelgazamiento por "milling" iónico (Ar) a una energía de 5 keV. Se hicieron las observaciones con un microscopio electrónico de transmisión Philips CM30 que operaba a 300kV.

III. RESULTADOS.

Las longitudes del eje-c estuvieron en el rango de $11.67 \text{ \AA} - 11.71 \text{ \AA}$, y los valores del $\text{FWHM}_{\omega-\theta}$ estuvieron entre 0.08° y 0.29° indicando un alto grado de homogeneidad en el eje-c.

El FWHM_ω de las "rocking curve" 001 dio una dispersión angular del eje-c, esto es una idea de la textura "out-plane" de los granos de YBCO; los valores medidos en este parámetro fueron en el rango 0.13° y 0.68° . Los valores mayores se midieron para las películas sobre MgO.

Las mediciones de rayos X detectaron que tres sustratos de MgO que a partir de ahora referiremos como 1, 2 y 3 tenían la normal a su superficie con un ángulo de $(0.80 \pm 0.01)^\circ$, $(1.23 \pm 0.01)^\circ$ y $(4.00 \pm 0.01)^\circ$, respectivamente con respecto a los planos (100).

La orientación relativa del eje-c del YBCO con respecto a la dirección [001] del sustrato fue determinada por comparación de las posiciones angulares de las "rocking-curves" de pares 00L tomados a posiciones $\phi 180^\circ$ una de la otra. Todas las películas crecieron con los planos {001} paralelos a la superficie del sustrato dentro de un ángulo de 0.2° , independientemente del ángulo de desviación de la superficie del sustrato. Se midieron pequeñas cantidades de material (menos de 1% en vol.) con el eje-c paralelo a la superficie del sustrato. Esta orientación minoritaria con eje-a perpendicular a la superficie fue más evidente en las muestras 2 y 3.

Los resultados más importantes de la caracterización eléctrica y estructural se resumen en la Tabla I.

	Cut-off angle	Thickness (nm)	$\rho_{(200)}$ ($\mu\Omega\text{cm}$)	R_{90}/R_{00}	T_c ($K_{80\%}$)	J_c (A/cm^2)	FWHM_ω	In-plane ϕ orientations	$\langle C \rangle$ (nm)	$\text{FWHM}_{\omega-2\theta}$
1	0.80°	170	230	0.337	89.5	2.8×10^4	0.26°	0° , 26.5° , 45°	1.171	0.13°
2	1.23°	180	276	0.336	89.0	1.2×10^4	0.52°	0.0° , 21.7° , 26.5° , 45.0° , 63.5° , 71.7°	1.169	0.09°
3	4.00°	165	1450	0.406	83.5	9×10^4	0.68°	0.0° , 45.0° , 57.4°	1.169	0.16°

Tabla I: Características de estructura y eléctricas de las películas de YBCO depositadas en sustratos de MgO con ángulo de "cut-off".

Todos las películas resultaron bien oxigenadas, a pesar de esto pequeñas cantidades de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ fueron detectadas en las muestras 2 y 3. Los valores de $\text{FWHM}_{\omega-\theta}$ muestran un alto grado de homogeneidad en la longitud del eje-c, mientras que las FWHM_ω indican algunas diferencias en la textura "out-plane".

La Fig. 3 (a,b,c) muestra los difractogramas " ϕ -scan" las reflexiones 038 del YBCO para las tres películas depositadas. Se muestra una figura de orientación múltiple "in-plane" de los granos de YBCO con un número discreto de orientaciones a-b preferenciales con respecto al sustrato. Los ϕ -scan de las reflexiones 038 y 308 de un cristal perfectamente ortorrómbico mostrarían una simetría de rotación en 180° , rotadas una respecto a la otra en 90° alrededor del eje-c.

En la película 1 se observa la presencia de dos picos bien marcados separados $\sim 90^\circ$ denotando una simetría de rotación "inplane" en 180° . El eje-a de uno de ellos esta alineado con la dirección [100]MgO y es a su vez perpendicular al eje-a de la otra población. Realmente, fue medido un

ángulo de 90.31° de una población con respecto a la otra. Esto fue confirmado por análisis TEM, la orientación doble "*in-plane*", esta presente siempre en nuestras muestras, corresponde a una estructura de granos tipo gemelos (twin). Además, de estas orientaciones ya comentadas, se observó uno pequeño a $\phi = 26.5^\circ$, esto da cuenta de la existencia de otra orientación de crecimiento.

Para la película 2, el " ϕ -scan" muestra que las mismas orientaciones mayoritariamente pobladas como en la película 1, orientadas a $\phi = 0^\circ$ y $\phi = 90^\circ$ con respecto a la dirección $[100]\text{MgO}$. Se encontraron otras orientaciones de crecimiento a $\phi = 16.1^\circ, 21.71^\circ, 26.5^\circ$ y 54.0° .

En la película 3, se detectó una tercera orientación mayoritaria situada a un ángulo de -31.5° con respecto a la dirección $[010]\text{MgO}$, además de las mencionadas para la película 1. La característica más importante de esta muestra es la ausencia de picos simétricos situados en las posiciones $|\phi| = 31.5$ como es de esperar para una simetría de rotación 4-aria y especular del sustrato.

Otras orientaciones, también, fueron observadas a 21° y a 45° de la dirección $[010]\text{MgO}$.

Una micrografía planar TEM típica se muestra en la Fig.4. Todas las películas fueron policristalinas con un tamaño de grano entre 300 y 500 nm. Se observan dominios de material relacionados por planos de "*twining*" (110) y (110).



Fig. 4: Micrografía planar de la película de YBCO donde se observan los granos con estructura de "twins".

Además, de la relación de epitaxis $[100]\text{YBCO} // [100]\text{MgO}$, la Fig. 3a evidencia la presencia de otras orientaciones minoritariamente pobladas ubicadas en $\phi \sim 16^\circ, 26^\circ$ y 45° no reveladas por el ϕ -scan. Las Figs. 3b y 3c confirman la presencia de una orientación múltiple de los granos detectados por análisis de rayos X. En particular, en la película 3 se detectó la presencia de granos con el eje-*c* desorientado y de composición no-estequiométrica.

La Fig. 4 muestra gráficos de resistividad versus temperatura. Las películas 1 y 2 muestran un comportamiento metálico (ver $\zeta 100 / \zeta 300$) y una transición neta a $T_{co} \sim 90$ K. Para la película 3, el grado de metálico fue menor y la transición fue un poco más ancha, siendo su $T_{co} = 83.5$ K.

La corriente crítica como función de la temperatura se observa en la Fig. 5.

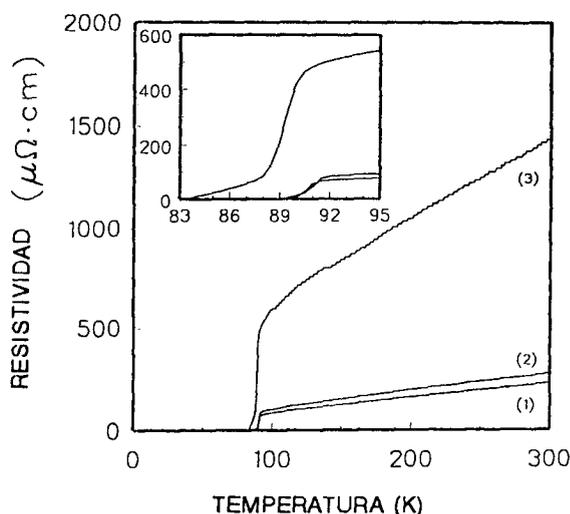


Fig. 5: Resistividad vs. temperatura para las películas 1, 2 y 3. El recuadro muestra las transiciones en detalle cerca de T_c .

IV. DISCUSIÓN.

Como todas las películas son "básicamente" orientadas-*c* y de una única fase con estequiometría O_7 las propiedades de transporte pueden ser correlacionadas con la textura "*in-plane*".

Es bien conocido¹⁴ que la teoría crecimiento epitaxial de sitios de red coincidentes predice, para un cristal ortorrómbico que crece sobre un sustrato tetragonal, una estructura de dominios "twin" separados por planos $\{110\}$. Esto explica la presencia de "twins" en nuestra películas.

Los análisis de rayos X y micrografías planares TEM muestran que el eje-*a* está "anclado" según algunas direcciones preferenciales con respecto al sustrato. Estas orientaciones "*in-plane*" corresponden a aquellas predichas por la teoría NCSL⁴. A pesar de existir un gran desajuste reticular, las relaciones $[100]\text{YBCO} // [100]\text{MgO}$ son las más

pobladas en las películas 1 y 2. Además la película 3 muestra otra orientación altamente poblada (asimétricamente) situada a -31.5° de la dirección $[010]$ MgO. Las relaciones de orientación película-substrato pueden explicarse en el cuadro la teoría microscópica de la teoría de crecimiento epitaxial. En las primeras etapas del depósito, los átomos y agregados de átomos que llegan a la superficie del substrato, son absorbidos, y luego interactúan con la superficie del substrato durante su movimiento de tipo Browniano en dos dimensiones¹⁵⁻¹⁶. Como muchos autores mostraron¹⁷⁻²⁰, el depósito prosigue vía la formación de islas las cuales ven altamente favorecida la nucleación en el borde de los escalones formados en la superficie $[100]$ del substrato MgO.

La probabilidad de una determinada dirección de crecimiento se vea favorecida sobre otra de la energía libre interfacial, la cual esta relacionada de una manera "complicada" de las fuerzas de enlace, desajuste reticular, desorientación relativa, dimensiones de la isla y las simetrías reales microscópicas de la superficie del substrato¹⁶.

Pequeñas desviaciones de la morfología superficial del substrato con respecto a un plano cristalográfico perfecto, cambian las simetrías en la probabilidad de nucleación a lo largo de una dirección específica.

En Fig. 6 se puede ver una vista a escala atómica de un pequeño ángulo de "cut-off" (α) en relación a las direcciones cristalográficas. Suponiendo un escalón de igual altura que la celda unidad, pequeños ángulos en el apartamiento del plano de corte como en nuestros substratos (0.80° , 1.23° y 4.00°) dan origen a anchos de escalón medios (s) de 29 nm, 19 nm, y 6 nm, respectivamente. Estos escalones definen una dirección macroscópica (β) en relación con la dirección $[100]$ del substrato.

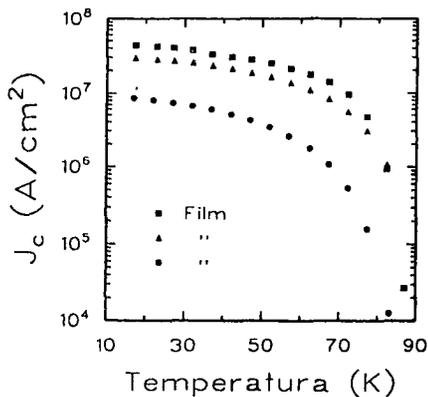


Fig. 6: Densidad de corriente crítica versus temperatura para películas 1, 2 y 3. Las mediciones se realizaron para campo magnético nulo y usando el criterio¹³ de de voltaje de μ V/cm.

Nosotros creemos que estas direcciones de los bordes de los escalones y el ancho del escalón determinan una constricción para todas las posibles direcciones predichas por la teoría NCSL, transformándose algunas de ellas mas favorables que otras en las primeras etapas de la nucleación. Luego, el crecimiento prosigue en las direcciones nucleadas resultando la textura orientada- c de multigranos observada.

Un comportamiento similar ha sido estudiado en películas crecidas sobre SrTiO₃ donde el ángulo de "cut-off" provee una explicación razonable de como la superficie del substrato induce una polarización en las orientaciones "twin", dando como resultados desigualdades en las poblaciones de los cuatro dominios posibles con eje- c perpendicular⁵.

Realmente, dos casos diferentes pueden hipotizarse en lo concerniente a la nucleación a lo largo de direcciones preferenciales. Primero, interacción débil o ningún tipo de efecto entre las islas de material nucleante y el borde macroscópico del escalón podría hipotizarse para ángulos de "cut-off" de substrato, como en el caso de las películas 1 y 2. En este caso de escalones anchos, los bordes ofrecen gran cantidad de sitios adecuados para la nucleación donde el crecimiento puede continuar con los ejes- a y $-b$ del YBCO preferencialmente "anclados" paralelos a la dirección $[100]$ MgO. El segundo caso es aquel de substratos de alto ángulo de cut-off, como en la película 3. Aquí el ancho del escalón es del orden de alguna celdas unidad. La dirección del borde podría favorecer algunas de las direcciones NCSL, dependiendo del ángulo relativo entre el borde y la dirección cristalográficas del substrato.

En particular, un $\beta \sim 30^\circ$ fue medido por difracción Laue en el substrato 3, como podía esperarse de los discutido más arriba para la dirección preferencial -31.5° .

De acuerdo con otros autores^{9,11} nosotros observamos que las películas de YBCO crecieron con el eje- c a la superficie macroscópica del substrato y no con la dirección $[001]$ MgO. Una posible explicación de este comportamiento está dado por consideraciones termodinámicas. Como las isothermas son paralelas a la superficie macroscópica, durante el crecimiento, los planos de YBCO se ordenan creciendo paralelos a la superficie termodinámica de equilibrio. Como resultado de esto, la película crece con el eje- c alineando según la normal a la superficie.

Las propiedades de transporte son altamente afectadas por la textura "in-plane"^{21,22}. La degradación en los valores de J_c debe adscribirse a la presencia de bordes de grano de alto ángulo que actúan como enlaces débiles (weak links)^{4,8}. Las poblaciones relativas de las distintas orientaciones de crecimiento dan una estimación de la densidad

de bordes de grano de alto ángulo presentes en la película. En particular, para la película 3, la gran cantidad de granos orientados en -31.5° con respecto a la dirección $[010]$ MgO se traduce en una fuerte degradación de la J_c , mientras que la película 1, la cual es esencialmente orientada $\langle 100 \rangle$, muestra una J_c un orden de magnitud mayor, como también observaron otros autores^{8,9}.

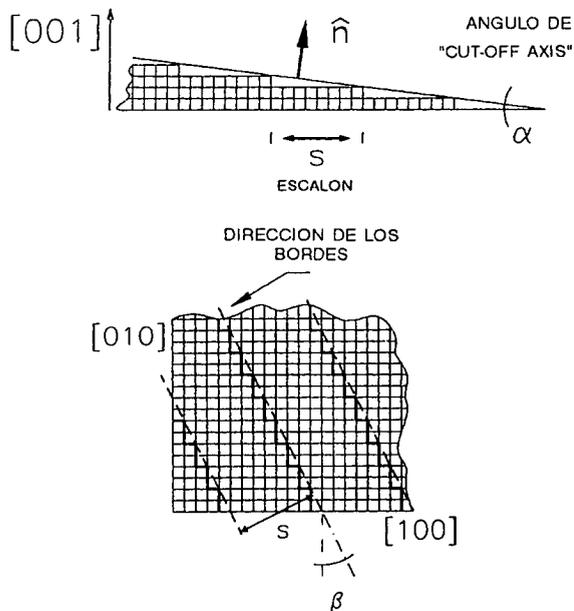


Fig. 7: Esquema a escala atómica de la superficie de MgO del ángulo "cut-off". (a) vista de corte (b) vista superior)

Agradecimientos

Queremos agradecer a M. Servidori por las mediciones y útiles discusiones acerca de los datos de rayos X. Los autores, también desean agradecer a M. Bianconi y R. Nipoti por las útiles conversaciones y a A. Migliori por las mediciones TEM.

Bibliografía

1. L.A. Tietz, C.B. Carter, D.K. Lathrop, S.E. Russek, R.A. Buhrman, and J.R. Michael, *J. Mater. Res.* **4**, 1072 (1989).
2. O. Eibl and B. Roas, *J. Mater. Res.* **5**, 2620 (1990).
3. M. Bianconi, L. Correra, A. Lamagna, S. Nicoletti, R. Nipoti, M. Sanchez Balmaceda and M. Servidori, *Mater. Sc. and Eng. B* **14** 422-425 (1992).
4. T.S. Ravi, D.M. Hwang, R.Ramesh, S.W. Chan, L. Nazar, C.Y. Chen, A. Inam, and T. Venkate

- san, *Phys.Rev.B* **42**, 10141 (1990).
5. J.D.Budai, M.F. Chisholm, R. Feenstra, D.H. Lowndes, D.P. Norton, L.A. Boatner, and D.K. Christen, *Appl. Phys. Lett* **58**, 2174 (1991)
6. S.K. Streiffer, E.M. Zielinski, B.M. Lairson, and J.C. Bravman, *Appl.Phys.Lett.* **58**, 2171 (1991).
7. B.H. Moeckly, S.E. Russek, D.K. Lathrop, R.A. Buhrman, Jian Li, and J.W. Mayer, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1687 (1990).
8. D. Dimos, P. Chaudhari and J. Mannhart, *Phys.Rev.B* **41**, 4038 (1990).
9. S.K. Streiffer, E.M. Zielinski, B.M. Lairso, and J.C. Bravman, *Appl.Phys.Lett.* **57**, 2501 (1990).
10. S.M. Garrison, N. Newman, B.F. Cole, K. Char, and R.W. Barton, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2168, (1991).
11. J.P. Zheng, S.Y. Dong, and H.S. Kwok, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 540 (1991).
12. G.G. Bentini, M. Bianconi, L. Correra, R. Fabbri, A. Lamagna, S. Nicoletti, R. Nipoti, J. Ramos Achuis, F.C. Maticotta and C.U. Segre, *J. Less-Common Metals* **164 & 165**, 315 (1990).
13. J.K. Ekin, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 905 (1989).
14. H. Arend and J. Hullinger, "*Crystal Growth in Science and Technology*", NATO Asi Series (Plenum Press, 1989), 143-169.
15. G. Ehrlich, "*Chemistry and Physics of Solids Surfaces V*" Ed. by R. Vanselow and R. Howe (Springer Verlag, Berlin 1984), p.p. 365-399.
16. J.H. van der Merwe, "*Chemistry and Physics of Solids Surfaces V*" Ed. by R. Vanselow and R. Howe (Springer Verlag, Berlin 1984), p.p. 365-399.
17. C.C Chang, X.D. Wu, R. Ramesh, X.X. Xi, T.S. Ravi, T. Venkatesan, D.M. Hwang, R.E. Muenchausen, S. Foltyn, and N.S. Nogar, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1814 (1990).
18. M.G. Norton, L. A. Tietz, S.R. Summerfelt, and C.B. Carter, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 2348 (1989).
19. R. Ramesh, C.C. Chang, T.S. Ravi, D.M. Hwang, A. Inam, X.X. Xi, Q. Li, X.D. Wu and T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1064 (1990).
20. M.V. Sidorov and S.R. Oktyabrskii, *Phys. Stat. Sol. (a)* **126**, 427 (1991).
21. A. Lamagna, M. Bianconi, L. Correra, S. Nicoletti, R. Nipoti, M. Servidori and M. Sanchez, *Materials Science and Engineering B* **14**, 422-425 (1992).
22. A. Lamagna, S. Nicoletti, M. Sanchez, A. Migliori, R. Fabbri and L. Correra. *Superconducting Science & Technology* **5**, 117-122 (1992).