

Замещения в катионной подсистеме Nd/Ba в тонких пленках высокотемпературного сверхпроводника $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

© П.Б. Можжев*,**, Ф.В. Комиссинский**, З.Г. Иванов*, Г.А. Овсянников**

*Чалмерский технологический университет,
S-41296 Гётеборг, Швеция

** Институт радиотехники и электроники Российской академии наук,
103907 Москва, Россия

E-mail: pbmzh@hitech.cplire.ru

(Поступила в Редакцию 28 февраля 2000 г.)

Тонкие пленки высокотемпературного сверхпроводника $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ (NBCO) с разным соотношением атомов неодима и бария были получены методом совместного лазерного распыления мишеней с различным элементным составом. Пленки с избытком неодима ($x > 0$) имели низкую плотность частиц на поверхности и шероховатость, однако критическая температура пленок понижалась с ростом x . Пленки с избыточным барием ($x < 0$) напротив демонстрировали независимость сверхпроводниковых свойств от состава осаждаемой пленки, а на поверхности пленок наблюдалось значительное количество частиц. По-видимому, замещение Nd на Ba в тонких пленках NbCO затруднено и избыточный Ba выделяется в частицы $(\text{Ba}, \text{Cu})\text{O}_z$. Структура и сверхпроводниковые свойства NbCO демонстрируют сильную зависимость от условий насыщения пленок кислородом.

Работа частично поддержана программой ESPRIT (контракт 23429 HTS-RSFQ), Шведским консорциумом материалов, Государственной программой РФ "Современные проблемы физики конденсированного состояния", отделение "Сверхпроводимость", Российским фондом фундаментальных исследований и программой ИНТАС Европейского Союза.

$\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (NBCO) представляет собой высокотемпературный металлооксидный сверхпроводник (ВТСП) структуры $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (ReBCO), где Re — редкоземельный элемент. В настоящее время этот материал интенсивно исследуется как заменитель наиболее распространенного материала этой структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (YBCO). Критическая температура NBCO является нивысшей зарегистрированной в материалах структуры ReBCO и составляет 98 К [1], в тонких пленках была достигнута критическая температура 94 К [2].

При формировании структуры материала группы ReBCO существенную роль играет ионный радиус редкоземельного элемента, величина которого определяет вероятность замещения Ba (ионный радиус 0.142 nm) на редкоземельный элемент с образованием твердого раствора $\text{Re}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ или обмен атомов Ba и Re с формированием беспорядка в катионной подсистеме Re/Ba [3]. Ион иттрия, имеющий относительно небольшой ионный радиус (0.089 nm), не формирует твердый раствор, а беспорядок в катионной подсистеме проявляется лишь при высоких температурах [4]. Ион неодима имеет наибольший ионный радиус из редкоземельных элементов, образующих сверхпроводящие соединения ReBCO (0.0995 nm), что обеспечивает формирование твердого раствора вплоть до $x = 0.7$ [3].

Замещения в катионной подсистеме Nd/Ba интенсивно исследовались с момента синтеза NBCO [5–10]. Внедрение иона Nd^{3+} на позицию Ba^{2+} приводит к включению в цепочечную плоскость Cu–O дополнительного иона кислорода, разрушению в его окрестности

цепочечной упорядоченности и образованию тетрагональной модификации с ростом постоянной решетки c . Увеличение числа ионов кислорода на элементарную ячейку уменьшает концентрацию дырок и понижает критическую температуру. Эти явления наблюдались как при замещении Ba на Nd [5–8], так и при взаимных перестановках (беспорядке) в катионной подсистеме Nd/Ba [8–10]. В работе [11] однако оптимизация условий получения пленок с избыточным содержанием Nd ($x > 0$) позволила добиться критической температуры, близкой к полученной в пленках с $x = 0$. Пленки NBCO обладали исключительно гладкой поверхностью, что объясняется меньшим влиянием отклонений от стехиометрии: избыточный материал не выделяется в отдельные частицы побочных фаз, а включается в твердый раствор. Кристаллическая структура полученных пленок также демонстрировала исключительно высокое качество, что связано с сохранением послыонного механизма роста вплоть до толщин более 200 nm [11]. Исследования влияния роста содержания Ba в тонких пленках NBCO проводились в [6–8], однако полученные результаты были противоречивы. Причиной, по-видимому, является недостаточно систематические исследования; в частности, для пленок различного элементного состава не проводилась независимая оптимизация параметров осаждения.

Задачей данной работы являлось изучение влияния замещений в катионной подсистеме Nd/Ba на свойства пленок с различным содержанием неодима и бария, полученных методом лазерного распыления.

1. Методика

Осаждение тонких пленок $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x = -0.15 \dots 0.15$) производилось совместным импульсным лазерным распылением (эксимерный лазер KrF, плотность энергии на мишени 1.7 J/cm^2) двух керамических мишеней различного элементного состава [12]. Распыляемые мишени размещались на вращающемся держателе; лазерный импульс направлялся на распыляемую мишень системой синхронизации, управляемой компьютером. Совместное распыление мишеней осуществлялось с целочисленным соотношением импульсов, направляемых на распыляемые мишени. Соотношение элементов в получаемых пленках определялось по составу распыляемых мишеней с использованием результатов измерений методом рентгеновского микроанализа.

Осаждение распыленного материала производилось на нагретые до высокой температуры T_D (около 800°C) подложки LaAlO_3 (001), SrTiO_3 (001) и сапфира (1102) с буферным слоем CeO_2 (001) толщиной 250° [13]. Для улучшения термического контакта подложки с нагревателем использовалась серебряная паста. Давление при осаждении составляло $0.3\text{--}1.0 \text{ mbar}$. По окончании осаждения проводилась процедура насыщения пленок кислородом, включавшая быстрое охлаждение до температуры T_a , напуск кислорода до атмосферного давления и охлаждение со скоростью r_a в течение времени t_a (вставка на рис. 2). Для некоторых образцов по окончании напыления выполнялась выдержка при температуре и давлении осаждения в течение времени t_h . Стандартная процедура насыщения кислородом имела параметры $t_h = 0 \text{ min}$, $T_a = 450^\circ\text{C}$, $r_a = 0^\circ\text{C/min}$ и $t_a = 1 \text{ час}$.

Сверхпроводниковые свойства (критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c и его ширина ΔT_c) измерялись по зависимостям магнитной восприимчивости пленок от температуры. Для определения параметров кристаллической структуры пленок использовалось рентгеновское дифракционное $\theta/2\theta$ -сканирование. Параметры решетки при этом рассчитывались с учетом положения всех наблюдаемых дифракционных пиков семейств $(h00)$, $(0k0)$ и $(00l)$ [14]; по зависимости уширения пиков от угла дифракции оценивались напряжения в пленках [15]. Соотношение объема доменов a -, b - и c -ориентаций оценивалось по отношению интегральных интенсивностей пиков (200) , (020) и (006) соответственно с учетом стандартных интенсивностей, полученных $\theta/2\theta$ -сканированием порошкообразных образцов и доступных из литературы. Плотность частиц на поверхности определялась по микрофотографиям, выполненным на оптическом микроскопе, что позволяло учитывать частицы размера более $0.3 \mu\text{m}$. Шероховатость поверхности R_a рассчитывалась автоматически во время измерения рельефа поверхности на профилометре AlfaStep как среднее арифметическое отклонение от среднеарифметической высоты рельефа. Скорость движения иглы составляла $2 \mu\text{m/s}$, частота измерения 50 Hz , разрешение по вертикали лучше 5 \AA ,

длина прописываемой дорожки $50 \mu\text{m}$. Измеренная при этих условиях шероховатость поверхности подложек до напыления пленок составляет $10\text{--}15 \text{ \AA}$.

2. Результаты и обсуждение

Сверхпроводниковые свойства пленок NBCO с $x \approx 0$ сильно зависели от режима осаждения и для лучших пленок, полученных на подложках LaAlO_3 , составляли $T_c = 85\text{--}86 \text{ K}$ и ΔT_c менее 2 K . Такие пленки были ориентированы осью c перпендикулярно плоскости подложки (c -ориентированные пленки), параметр решетки c составлял $11.74\text{--}11.755 \text{ \AA}$, напряжения в пленках не превышали 0.15% . Параметры кристаллических решеток пленок, прошедших стандартную процедуру насыщения кислородом, приведены в табл. 1; типичные дифрактограммы пленок NBCO приведены на рис. 1. В ряде пленок, помимо c -ориентированных доменов, присутствовали a - и b -ориентированные домены (рис. 1, a, b). Постоянные решетки a , b , оцененные по рентгенограммам $\theta/2\theta$ -сканирования таких пленок, составляли $3.864\text{--}3.876$ и $3.905\text{--}3.907 \text{ \AA}$. Ориентация доменов осью a или b перпендикулярно плоскости подложки зависела от материала использованной подложки. На LaAlO_3 и на буферном слое CeO_2 наблюдалось формирование a -ориентированных участков пленок NBCO, однако на SrTiO_3 при всех условиях осаждения присутствовали домены, ориентированные осью b перпендикулярно плоскости подложки. Такая ориентация нетипична для материалов семейства ReBCO, хотя в [16] при осаждении пленок NBCO методом лазерного распыления на поверхность пленки SrTiO_3 также наблюдался рост b -ориентированной пленки (пик 3 на вставке рис. 2 в [16]). По-видимому, сказывается близость параметра кубической решетки SrTiO_3 (3.905 \AA) и параметра b пленок NBCO. Пики рентгеновской дифракции b -ориентированной пленки NBCO и SrTiO_3 практически совпадают, что требовало разложения наблюдаемого пика рентгеновской дифракции на составляющие пики (вставки на рис. 1, b). Понижение температуры осаждения ниже 740°C приводило к росту пленок NBCO преимущественной a -ориентации с постоянными решетки $c^* = 11.83 \text{ \AA}$, $a^* = 3.91 \pm 0.001 \text{ \AA}$. Такие пленки не демонстрировали сверхпроводниковых свойств, что наряду с величинами постоянных решетки указывает на формирование тетрагональной структуры NBCO.

Режим насыщения кислородом оказывал сильное влияние на структуру и свойства пленок $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. Увеличение T_a и t_a по сравнению со стандартной процедурой приводило к росту постоянной решетки c до $11.77\text{--}11.81 \text{ \AA}$ и понижению T_c (рис. 2). Эти явления, вероятно, связаны с беспорядком в катионной подсистеме Nd/Ba, образующимся во время насыщения кислородом при высокой температуре [9,10]. В [9,17] было показано, что выдержка NBCO при высокой ($800\text{--}900^\circ\text{C}$) температуре и низком давлении кислорода позволяет

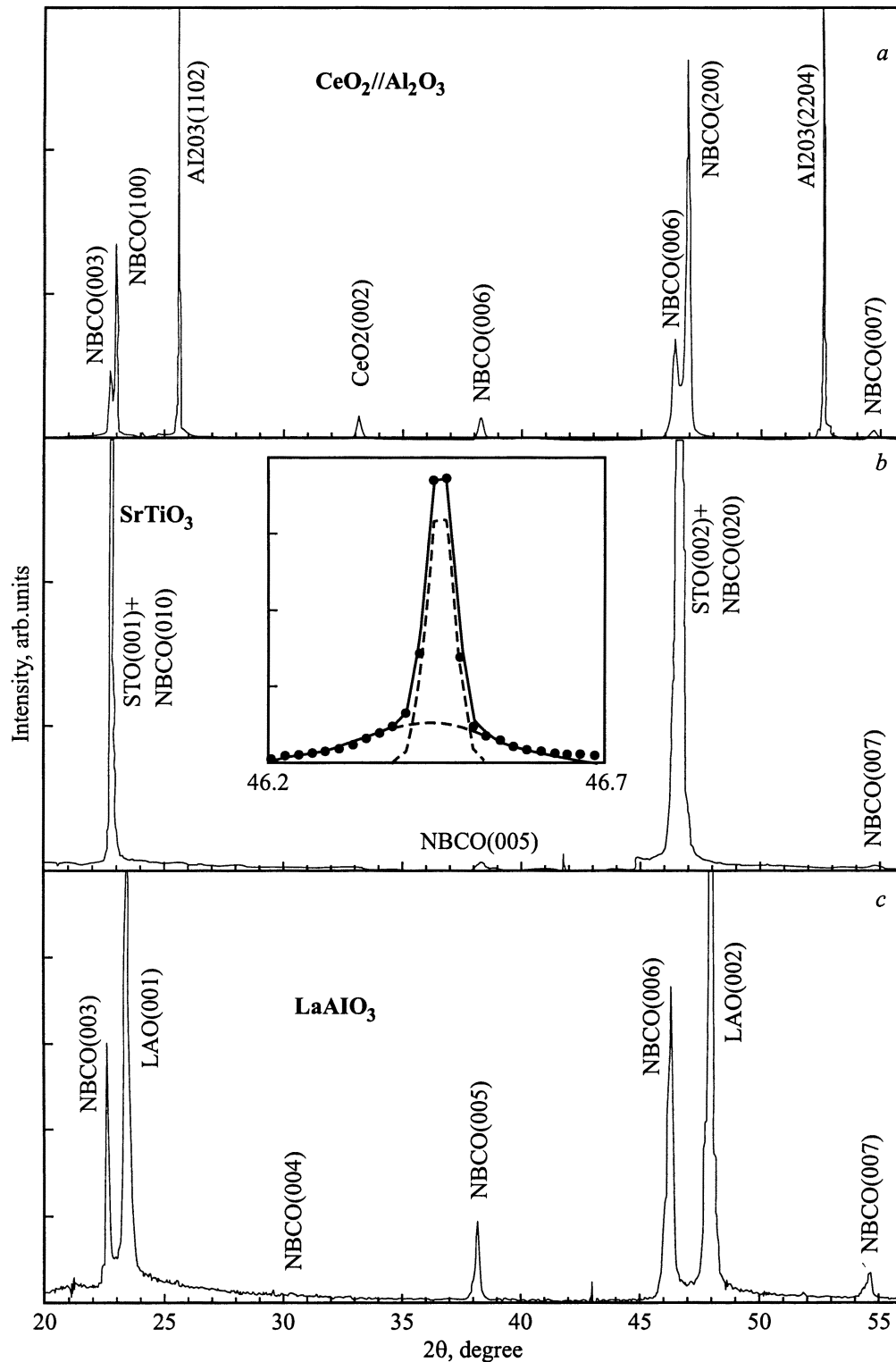


Рис. 1. Рентгеновские $\theta/2\theta$ -дифрактограммы пленок $\text{Nd}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$: *a* — смешанной (*a, c*)-ориентации на подложке $\text{CeO}_2(001)/\text{Al}_2\text{O}_3(1102)$; *b* — смешанной (*b, c*)-ориентации на подложке $\text{SrTiO}_3(001)$; *c* — ориентированная пленка на подложке $\text{LaAlO}_3(001)$. На вставке (*b*): разложение пика рентгеновской дифракции на составляющие его пик $\text{SrTiO}_3(002)$ (46.467° , полуширина 0.058°) и $\text{NBCO}(020)$ (46.44° , полуширина 0.235°). Штриховыми линиями показаны рассчитанные пики, сплошной линией — их сумма.

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки пленок $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, осажденных методом лазерного распыления

Подложка	p_{O_2} , mbar	T_D , °C	с-ориентация			a(b)-ориентация		
			доля, %	постоянная решетки, Å	напряжения, %	доля, %	постоянная решетки, Å	напряжения, %
LaAlO_3 $\text{CeO}_2//\text{Al}_2\text{O}_3$	0.6–1.0	770–790	100	$c = 11.74$ – 11.755	0.13–0.5	0	Не определена	Не определены
SrTiO_3	0.75–1.0	760–830	37–54	$c = 11.74$ – 11.77	0.11–0.17	46–63	$b = 3.906$	То же
$\text{CeO}_2//\text{Al}_2\text{O}_3$	0.4–0.6	780	17–50	$c = 11.725$ – 11.76	0.4–0.9	50–83	$a = 3.867$ – 3.876	0.5–1.0
SrTiO_3	0.3–0.6	750–770	2–6	$c = 11.76$ – 11.765	Не определены	94–98	$b = 3.906$	0.34–0.74
LaAlO_3 , SrTiO_3	0.4–0.75	680–730	< 1	$c = 11.83$ – 11.85	То же	100	$a = 3.91$	0.36–0.42
LaAlO_3^*	1.0	750–790	65–100	$c = 11.77$ – 11.78	0.47–0.6	0–35	$a = 3.872$; $b = 3.907$	2.7–3.0
LaAlO_3^{**}	0.3–1.0	780	1–2	$c = 11.80$ – 11.805	0.8	98–99	$a = 3.89$ – 3.91	0.55

* — напуск кислорода при высокой температуре.

** — длительное окисление.

Таблица 2. Свойства пленок $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ с разным элементным составом, осажденных на подложки LaAlO_3 (001) при давлении 0.3 mbar

x	Температура осаждения, обеспечивающая наибольшую T_c , °C	Критическая температура T_c , K	Шероховатость поверхности, Å	Плотность частиц на поверхности, $\times 10^6 \text{ cm}^{-2}$
0.14	795	73	14	2
0.06	800	81	12	3
0	810	85.95	11	2
–0.06	Оптимизация не проводилась		16	2.5
–0.08	810	85.5	52	20
–0.13	810	86.2	360	30
–0.14	Оптимизация не проводилась		600	70

упорядочить подсистему Nd/Ba. Последующее насыщение кислородом при низкой (340°C) температуре не приводит к существенному беспорядку и ухудшению сверхпроводниковых свойств [17]. Проведенное нами насыщение пленок NbCO кислородом в соответствии с этими рекомендациями обеспечило T_c и ΔT_c на уровне наилучших параметров, достигнутых при стандартной процедуре насыщения кислородом (кривая 1 на рис. 2).

Для систематического исследования влияния состава пленок на их свойства давление кислорода при распылении было выбрано равным 0.3 mbar в соответствии с литературными данными [2]; пленки осаждались на подложки LaAlO_3 (001). Для каждого элементарного состава пленок NbCO определялась температура осаждения, обеспечивающая наибольшую T_c . Параметры получен-

ных при этих температурах пленок приведены в табл. 2. Зависимость T_c от соотношения бария и неодима в осаждаемой пленке показана на рис. 3. Понижение содержания бария ниже двух атомов на элементарную ячейку уменьшает достижимую критическую температуру, что соответствует литературным данным. Однако повышение содержания бария не приводит к дальнейшему росту или понижению T_c в исследованном диапазоне. Морфология поверхности пленок также претерпевала изменения при переходе от пленок с недостатком к пленкам с избытком бария (рис. 3). Первые имели гладкую поверхность с низкой плотностью частиц (менее 10^6 cm^{-2}) и шероховатостью, сопоставимой с шероховатостью исходных подложек (10–20 Å). Повышение содержания бария в пленках сверх стехиометрического приводило к быстро-

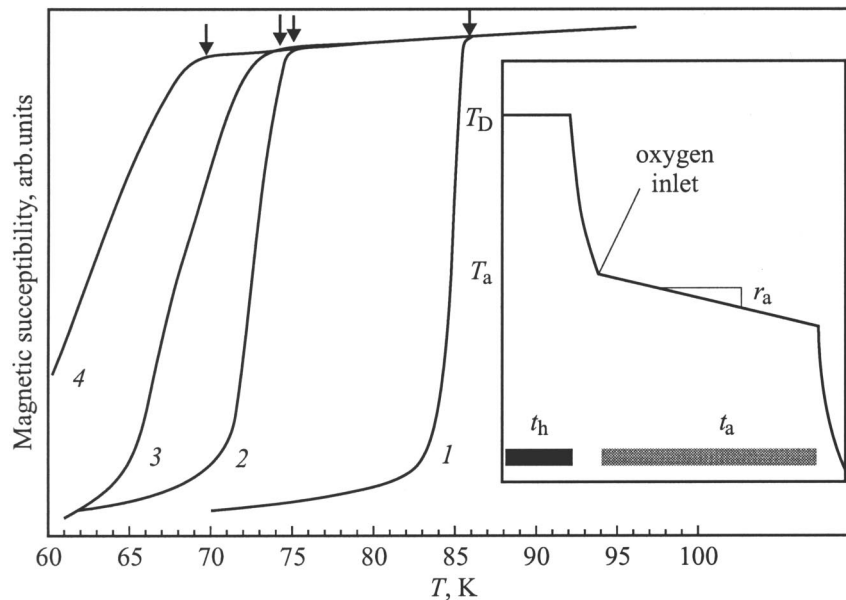


Рис. 2. Зависимости магнитной восприимчивости от температуры пленок $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, осажденных на подложку LaAlO_3 (001) при 780°C и прошедших различные процедуры насыщения кислородом: 1 — $t_h = 15$ min, $T_a = 350^\circ\text{C}$, $r_a = 0$, $t_a = 1$ h; 2 — $t_h = 0$, $T_a = 450^\circ\text{C}$, $r_a = 0$, $t_a = 1$ h; 3 — $t_h = 0$, $T_a = 750^\circ\text{C}$, $r_a = 10^\circ\text{C}/\text{min}$, $t_a = 1$ h; 4 — $t_h = 0$, $T_a = 450^\circ\text{C}$, $r_a = 0$, $t_a = 2.5$ h. Критические температуры показаны стрелками. На вставке: схема процедуры насыщения кислородом. Обозначения приведены в тексте.

му росту как плотности частиц на поверхности пленки, так и шероховатости пленки (табл. 2). Аналогичный эффект наблюдался в работах [6–8] при $x < -0.10$. Данные рентгеновского дифрактометрического анализа позволили определить образующиеся частицы как BaO , Ba_2CuO_3 [6,7]. В отличие от полученных нами зависимостей T_c от состава изучаемых пленок в [6–8] наблюдался максимум T_c при $x = -0.03$ [6,7] или 0 [8]. Возможно, это связано с тем фактом, что ни в одной из упомянутых работ не проводилось оптимизация условий осаждения для каждого исследованного элементного состава.

Наблюдаемое поведение T_c и морфологии пленок при изменении элементного состава может объясняться различным характером замещений в подсистеме Ba/Nd. Ион неодима, по-видимому, легко встраивается на позицию бария, и недостаток бария в пленке компенсируется неодимом. При этом формируется гладкая пленка с высоким качеством кристаллической решетки, но T_c полученной пленки понижается с ростом содержания Nd. Соответствующая химическая реакция образования NBCO может быть записана в виде $(1+x)\text{NdO}_{1.5} + (2-x)\text{BaO} + 3\text{CuO} \rightarrow \text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ при $x > 0$. Избыточный барий, напротив, лишь в небольших количествах встраивается в решетку, выделяясь в виде побочных фаз. Пленка NBCO поэтому имеет состав, близкий к стехиометрическому ($x = 0$), и демонстрирует соответствующие сверхпроводниковые свойства, однако на поверхности ее появляются частицы. Уравнение реакции формирования NBCO приобретает вид $(1+x)\text{NdO}_{1.5} + (2-x)\text{BaO} + 3\text{CuO} \rightarrow (1+x)\text{Nd}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y + (-3x)(\text{Ba,Cu})\text{O}_z$ при $x < 0$.

Предлагаемый механизм подтверждается тем фактом, что оптимальная температура осаждения пленок при повышении содержания бария остается неизменной, в то время как при уменьшении x оптимальная температура осаждения понижается (табл. 2). Известно, что оптимальные температуры формирования фаз с избыточным неодимом уменьшаются с ростом содержания Nd [11].

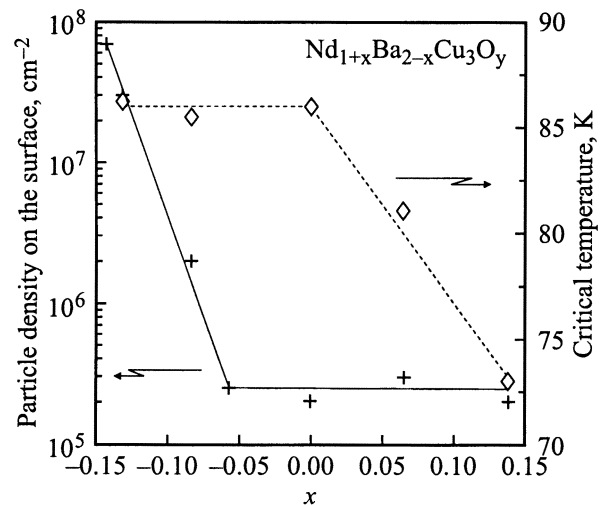


Рис. 3. Зависимости критической температуры и плотности частиц на поверхности пленок $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ на подложке LaAlO_3 (001) от их элементного состава. Для каждого элементного состава проведена оптимизация температуры осаждения (табл. 2). Линии проведены для наглядности.

Относительно низкая критическая температура 86 К, достигнутая в результате оптимизации процесса осаждения, может объясняться одной из двух возможных причин. Во-первых, критическая температура получаемых пленок может уменьшаться в результате разрушения цепочечной упорядоченности в плоскостях Cu–O из-за беспорядка в подсистеме Nd/Ba. Однако рост беспорядка приводит к росту параметра c кристаллической решетки, а измеренные нами значения соответствуют стандартным для пленок с $T_c > 90$ К. Более вероятной причиной является наличие примесей в распыляемой мишени: высокая чувствительность NBSO к примесям [18,19] может приводить к резкому падению T_c даже при незначительном содержании примесей.

Следует отметить, что в ряде работ ([16,20–23]), несмотря на проведенную экстенсивную оптимизацию условий осаждения, не удалось добиться критических температур в пленках NBSO выше 86–88.5 К, в то время как в других ([6–8,11]) сообщается об уверенном получении критических температур выше 91 К. В обеих группах использовались одинаковые методики и близкие параметры осаждения. Такое несоответствие позволяет предположить наличие некоторого не учитываемого фактора, приводящего к скачкообразному понижению T_c на 5–8 К. В [20], например, указывается на образование "высокотемпературной" фазы NBSO с $T_c = 95$ К, которую, однако, авторам не удалось получить отдельно от "низкотемпературной" ($T_c < 90$ К).

Таким образом, исследование влияния замещений в катионной подсистеме Nd/Ba на свойства пленок $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ позволило получить следующие результаты. В пленках NBSO, осажденных на подложки SrTiO_3 (001), наблюдалась ориентация значительной части пленки осью b перпендикулярно плоскости подложки. Структура и сверхпроводниковые свойства $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ демонстрируют сильную зависимость от условий насыщения пленок кислородом, что, вероятно, связано с образованием беспорядка в подсистеме Nd/Ba на этапе насыщения пленок кислородом. Исследование осаждения пленок NBSO с различным содержанием бария и неодима указывает на включение избыточного неодима в решетку сверхпроводника на позиции бария, в то время как избыточный барий выделяется в частицы, наблюдаемые на поверхности пленки.

Авторы выражают благодарность проф. Т. Клаесону и В.Б. Кравченко за полезное обсуждение.

Список литературы

- [1] J.G. Lin, C.Y. Huang, Y.Y. Xue, C.W. Chu, X.W. Cao, J.C. Ho. Phys. Rev. **B51**, 12 900 (1995).
- [2] M. Badayе, J.G. Wen, K. Fukushima, N. Koshizuka, T. Morishita, T. Nishimura, Y. Kido. Supercond. Sci. Technol. **10**, 11, 825 (1997).
- [3] H. Wu, M.J. Kramer, K.W. Dennis, R.W. McCallum. Physica **C290**, 252 (1997).
- [4] J. Ye, K. Nakamura. Phys. Rev. **B50**, 10, 7099 (1994).
- [5] C. Le Paver-Thivet, B. Leibold, H.-U. Habermeier. IOP Conf. Ser.: EUCAS'95. **148**, 863 (1995).
- [6] Y. Li, K. Tanabe. J. Appl. Phys. **83**, 12, 7744 (1998).
- [7] Y. Li, K. Tanabe. IEEE Trans. on Appl. Supercond. **9**, 2, 1586 (1999).
- [8] Z. Mori, T. Inoue, N. Yokoyama, S. Koba, T. Doi, Y. Hakuraku. LT22 CDROM (1999).
- [9] T. Puig, X. Obradors, B. Martinez, F. Sandiumenge, V. Gomis, J.A. Alonso. IEEE Trans. on Appl. Supercond. **9**, 2, 2054 (1999).
- [10] I. Zelenay, A. Nafidi, C. Greaves, R. Suryanarayanan. Physica **C231**, 207 (1994).
- [11] M. Saluzzo, I. Maggio-Aprile, O. Fischer. Appl. Phys. Lett. **73**, 5, 683 (1998).
- [12] P.B. Mozhaev, F. Rönnung, P.V. Komissinskii, Z.G. Ivanov, G.A. Ovsyannikov. Phys. C (2000), in press.
- [13] П.Б. Можаяв, Г.А. Овсянников, Й.Л. Сков. ЖТФ **44**, 2, 242 (1999).
- [14] M.S. Raven, E.E. Inametti, Y.M. Wan, B.G. Murray. Supercond. Sci. Technol. **7**, 462 (1994).
- [15] J.P. Gong, M. Kawasaki, K. Fujito, R. Tsuchiya, M. Yoshimoto, H. Koinuma. Phys. Rev. **B50**, 5, 3280 (1994).
- [16] Ю.А. Бойков, В.А. Данилов, Т. Клаесон, Д. Эртс. ФТТ **41**, 3, 395 (1999).
- [17] T. Kimura, T. Goto, K. Watanabe. IEEE Trans. on Appl. Supercond. **9**, 2, 2101 (1999).
- [18] Y. Xu, W. Guan, Y.F. Chen, S.R. Sheen, M.K. Wu. Phys. Rev. **B50**, 2, 1223 (1994).
- [19] S.S. Ata-Allah, Y. Xu, Ch. Heiden. Physica **C221**, 39 (1994).
- [20] W.H. Tang, J. Gao. Physica C313, 115 (1999).
- [21] A. Eulenberg, E.J. Romans, Y.C. Fan, C.M. Pegrum. Physica **C312**, 91 (1999).
- [22] I.S. Kim, k.W. Lee, Y.K. Park, J.Ch. Park. Appl. Phys. Lett. **68**, 13, 1859 (1996).
- [23] Y. Hakuraku, S. Miyata, T. Inoue, S. Nozoe. Supercond. Sci. Technol. **11**, 2, 179 (1998).