

Óxidos como sustratos para películas delgadas de superconductores de alta temperatura crítica

Ma.E. Mendoza-Alvarez and C. Tabares-Muñoz
Instituto de Física, Universidad Autónoma de Puebla
Apartado postal J-48, Puebla, Pue., Mexico

Recibido el 27 de febrero de 1998; aceptado el 11 de octubre de 1999

En este trabajo presentamos una revisión sobre las características estructurales, en particular las relacionadas con las transiciones de fase, de varios óxidos mixtos que usualmente son utilizados como sustratos para el crecimiento de películas superconductoras de alta T_c .

Descriptors: Sustratos; óxidos; ferroelásticos; películas delgadas; superconductividad

In this paper we review some structural features, mainly those related to phase transitions, for several mixed oxides used as substrates to grow films of high T_c superconductors.

Keywords: Substrates; oxides; ferroelastics; thin films; superconductivity

PACS: 61.50.Ks; 68.55.Jk; 74.75.+t; 77.80.B; 77.80.D

1. Introducción

Existen evidencias experimentales de una fuerte correlación entre la estructura superficial del sustrato y la microestructura de las películas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [1-3]. La importancia de explorar estas interacciones radica en el hecho de que la geometría del maclado influye en las propiedades de transporte. En el caso de las cerámicas se demostró por ejemplo, que la velocidad de propagación del campo magnético aplicado es diferente en una relación 5:1 a lo largo de las fronteras de las maclas, comparada con la propagación en regiones libres de maclado [4]. El análisis del acoplamiento estructural dinámico en el sistema sustrato-película es hoy un enfoque que debemos abordar con el fin de comprender mejor esta interrelación. La elección del sustrato para el crecimiento de películas delgadas está guiada por los siguientes criterios generales [5, 6]: *a)* parámetros de celda que permitan un buen acoplamiento; *b)* ausencia de transiciones de fase estructurales en el rango de temperaturas de interés; *c)* coeficientes de expansión térmica similares; *d)* poca o nula reacción química, y como criterios particulares para aplicaciones en microondas; *e)* constante dieléctrica pequeña y *f)* pérdidas dieléctricas pequeñas. Los sustratos más empleados hasta la fecha para crecer sobre ellos películas delgadas de óxidos mixtos superconductores son: silicio, arseniuro de galio, óxido de magnesio, alúmina, titanato de estroncio, zirconia estabilizada con itrio, aluminato de lantano y galato de lantano [7-11]. Algunos se ajustan parcialmente a los criterios generales mencionados con anterioridad, otros presentan problemas de alta reactividad química. En este artículo de revisión discutiremos aspectos estructurales de los óxidos empleados hasta la fecha como sustratos y analizaremos la posibilidad de utilizar óxidos ferroeléctricos, en particular el óxido en capas $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, del que presentamos algunos resultados. El sistema sustrato-película puede presentar tensiones cuyo origen

es diverso, y que podemos clasificar en tres grupos [12, 13]:

i) Tensiones epitaxiales, resultantes del desajuste de las redes a la temperatura de crecimiento entre la película a_f y el sustrato a_s , cuantificable mediante la expresión:

$$Dr = \frac{a_f - a_s}{a_s} \quad (1)$$

donde a_f y a_s son los parámetros de celda de la película y del sustrato respectivamente.

ii) Tensiones de transformación de fase estructural, provenientes de una o varias transiciones de fase, tanto del sustrato como de la película. La cuantificación de la intensidad de las mismas depende del cambio de simetría que ocurra en el o los procesos de transición.

iii) Tensiones térmicas, originadas por el desajuste entre los coeficientes de expansión térmica del sustrato y la película durante el proceso de enfriamiento desde la temperatura de crecimiento hasta la temperatura de interés. Un modo de evaluar esta tensión está dada por la relación

$$Dt = [t_f - t_s]dt, \quad (2)$$

donde t_f y t_s son los coeficientes de expansión térmica de la película y del sustrato respectivamente, y dt es la diferencia de temperaturas.

2. Acoplamiento de los parámetros de las celdas

La existencia de un buen acoplamiento entre los parámetros de las celdas del sustrato y de la película es el criterio más ampliamente usado y tal vez por eso, sobreestimado. Se considera que ocurrirá un buen acoplamiento si el desajuste entre los parámetros es inferior a 2% [14]. La Tabla I resume la información reportada sobre los parámetros de celda para varios óxidos.

TABLA I. Parámetros de celda de óxidos a temperatura ambiente [15].

óxido	$a[\text{Å}]$	α	$b[\text{Å}]$	$c[\text{Å}]$	S.C.
SrTiO ₃	3.9051				C
LaAlO ₃	3.778				C
	5.357	60° 6'		7.77	R
LaGaO ₃	5.519		5.494	7.77	O
	5.544	60° 25'			R
NdGaO ₃	5.431		5.499	7.710	O
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	5.411		5.448	32.83	O
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	3.817		3.883	11.633	O
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₄	5.414		5.418	30.89	O

S.C. = Sistema Cristalino

C = Cúbico, R = Romboédrico, O = Ortorrómico

Considerando que los superconductores YBa₂Cu₃O_{7-x} (YBCO) y Bi₂Sr₂CaCu₂O_y (BSCCO) tienen estructura ortorrómica, conviene emplear sustratos que tengan esta estructura. De los óxidos enlistados en la Tabla I resultan candidatos el SrTiO₃, NdGaO₃ e incluso el Bi₄Ti₃O₁₂ (BTO), ya que su estructura puede ser considerada como pseudoortorrómica (2mm) [16].

La Tabla II enlista el desajuste porcentual de las redes en cada una de las direcciones a y b , así como el desajuste porcentual acumulado en ambas direcciones ($a + b$); de la misma puede verse que el SrTiO₃ no es el mejor candidato para crecer películas de YBCO, si únicamente consideramos el acoplamiento entre las redes.

3. Transiciones de fase estructurales

Es conveniente considerar las interacciones estructurales entre un sustrato y el material depositado sobre él desde un punto de vista dinámico, esto es, tener presentes las variaciones estructurales de ambos en función de la temperatura. Para obtener películas delgadas de buena calidad es necesario que tanto el sustrato como el material a ser crecido no sufran cambios estructurales durante el proceso de crecimiento, y que el sustrato varíe poco su estructura durante el paso de la película al estado superconductor. Las transiciones de fase estructurales generan tensiones en la red cristalina, con la característica adicional de que la variación de los parámetros de celda en general, ocurre de modo no lineal con la temperatura, presión o composición química [17].

Las transiciones de fase estructurales pueden clasificarse en dos grupos [18]; ferroicas y no ferroicas. Estas últimas involucran solamente un cambio en la simetría translacional, mientras que las ferroicas se caracterizan porque ocurre un cambio en la simetría puntual y a su vez se subdividen en ferroelásticas (implican un cambio en el sistema cristalino) y no ferroelásticas (implican conservación del sistema cristalino).

TABLA II. Desajuste porcentual entre las redes de la película y el sustrato.

Película	Sustrato	% Dr(a)	% Dr(b)	% Dr($a + b$)
YBCO	SrTiO ₃	2.256	0.566	2.822
YBCO	LaAlO ₃	1.032	2.779	3.811
BSCCO	LaGaO ₃	1.902	1.383	3.285
BSCCO	NdGaO ₃	0.313	1.473	1.786
BSCCO	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	0.055	0.551	0.606
YBCO	LaGaO ₃	1.969	0.274	2.243
YBCO	NdGaO ₃	1.226	0.481	1.707
YBCO	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	0.578	1.141	1.719

Las transiciones ferroelásticas son las más frecuentemente encontradas en los cristales, tal vez debido a la "ausencia" de restricciones cristalográficas, ya que para estas transiciones existe la posibilidad de cambiar tanto la simetría puntual como la translacional, lo que implica un mayor número de grados de libertad.

En este tipo de transiciones se generan varios estados de orientación idénticos o enantiomorfos en sus estructuras cristalinas, pero diferentes en su deformación espontánea. Estos estados, llamados dominios ferroelásticos, están separados entre sí por paredes cuya orientación corresponde a la de los elementos de simetría perdidos debido a la transición de fase y de modo tal que mantienen una compatibilidad de esfuerzos entre los dominios adyacentes. El número total de estados orientacionales en un ferroelástico está dado por la relación

$$n = \frac{\text{orden del grupo puntual del prototipo}}{\text{orden del grupo puntual del ferroelástico}}, \quad (3)$$

donde el prototipo es la estructura de alta temperatura.

Desde un punto de vista microscópico, un requisito adicional para la ferroelasticidad es la presencia de pares de átomos relacionados pseudosimétricamente en la celda unitaria, de modo que para cada átomo en x, y, z hay un átomo independiente de la misma clase en $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ [19].

Tanto los óxidos mixtos superconductores como la mayoría de los óxidos empleados como sustratos presentan transiciones de fase. La Tabla III resume las transiciones de fase estructurales reportadas para varios óxidos, incluidos los superconductores.

Así entonces, desde el punto de vista de las transiciones de fase estructurales que sufren tanto el sustrato como el superconductor, procede revisar la relación orientacional que guardan los dominios ferroelásticos de ambos, cuando estos ocurren.

En el caso del ampliamente usado SrTiO₃, éste presenta dos transiciones de fase a 110 y 65 K, siendo la primera una transición que además es ferroelástica, con la consiguiente formación de tres tipos de dominios ferroelásticos y seis tipos permisibles de paredes de dominios, con orientaciones:

TABLA III. Transiciones de fase estructurales [20–22].

SrTiO ₃	$m3m \xrightarrow{110K} 4/mmm \xrightarrow{65K} mm2$
LaAlO ₃	$m3m \xrightarrow{810K} \bar{3}m$
LaGaO ₃	$mmm \xrightarrow{1173K} 3m$
NdGaO ₃	mmm
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ *	$4/mmm \xrightarrow{948K} m(2mm)$
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	$4/mmm \xrightarrow{923K} mmm$

F = Transición ferroelástica pura (los estados de orientación son todos diferentes en el tensor de deformación espontánea).

P = Transición ferroelástica parcial (algunos de los estados de orientación son diferentes en el tensor de deformación espontánea).

* = simultáneamente ferroeléctrico.

$x = y; y = z; z = x; x = -y; y = -z$ y $z = -x$ [23]. La segunda transición de fase fue detectada al medir el desdoblamiento de algunas líneas del patrón de difracción de rayos X, el cual fué asociado a una transformación hacia una fase ortorrómbica, posiblemente de grupo puntual mm2 y por consiguiente ferroelástica [24].

Para el aluminato de lantano, la transición también es ferroelástica, con la formación de cuatro tipos de dominios y

nueve tipos permisibles de paredes de dominios. La Tabla IV presenta para algunos óxidos los tensores de deformación, número de dominios ferroelásticos, número de paredes permitidas, tipo de pared detectada y su orientación. El tensor de deformación relaciona la celda unitaria de baja simetría con la celda unitaria de la fase de alta simetría, es un tensor de segundo rango, en el que las magnitudes de sus componentes dependen de las dos celdas unitarias cristalográficas. En el caso de sistemas con muy alta simetría el tensor es simétrico, debido a que los componentes prohibidos por simetría tienen valores cero.

Para el caso del YBCO aparecen dos tensores de deformación, uno asociado a la transición de la fase ortorrómbica mmm hacia la fase tetragonal 4/mmm y otro asociado a la transición de la misma fase ortorrómbica hacia una fase cúbica m3m, esto es debido a que como el YBCO al ser calentado se descompone antes de que ocurra la transición de fase estructural, la simetría de la fase de alta temperatura es hipotética y para identificarla se recurre al análisis de la orientación de las paredes de los dominios, ya que ahí se encuentra la información de la simetría perdida al ocurrir la transición de fase estructural. Las paredes de dominios más fácilmente identificables en el YBCO son las (110) y en base a ello se asignó el grupo 4/mmm a la fase de alta simetría [25], también se han reportado paredes con orientaciones en (113) y (100), lo que se asocia a una fase con simetría m3m [26].

TABLA IV. Tensor de tensión** y orientación de las paredes de los dominios ferroelásticos [23, 25].

Compuesto	Tensor	No. de Dominios	No. de Paredes Permitidas	Orientación de paredes	Obs.
SrTiO ₃	-2b 0 0	3	6	(110)	F
	b 0				
	b				
LaAlO ₃	0 d d	4	9		F
	0 d				
	d				
LaGaO ₃					
NdGaO ₃					
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	e ₁₁ e ₁₂ 0	8		(110) _t	P
	0 e ₂₂ 0				
	0 0 0				
YBa ₃ Cu ₃ O _{7-x}	0 a 0	2	2	(110)	F
	0 0				
	0				
	4/mmmFmmm*				
	a 0 0	6	6	(110)	F
	b 0			(113)	
	c			(100)	
	m3mFmmm*				

F = ferroelástico completo.

P = ferroelástico parcial.

* = Notación de Aizu para las transiciones ferroelásticas.

** La deformación espontánea se mide como el volumen promedio de la deformación estructural de la celda unitaria. En forma escalar

$$e = \sum e_i^2, e_i = i\text{-ésimo componente de la } e_s \text{ en la notación de Voigt.}$$

Considerando entonces la estructura de dominios existente en el YBCO, resulta importante evaluar la distribución de los dominios en los sustratos. Analizando la Tabla IV vemos que existe una compatibilidad orientacional entre los dominios ferroelásticos del YBCO y los del SrTiO₃, puesto que en ambos óxidos las paredes de dominios tienen la orientación (110).

Otro aspecto que procede resaltar de la Tabla III se refiere a las temperaturas a las cuales ocurren las transiciones de fase estructurales en los sustratos. La transición de fase del YBCO impone una limitante a las condiciones para el crecimiento de sus películas, siendo evidentemente deseable realizar el proceso a temperaturas inferiores a los 923 K.

Por parte de los sustratos empleados, a excepción del galato de neodimio, el resto tiene transiciones de fase en el rango de las temperaturas de crecimiento empleadas en métodos tales como plasma catódico, ablación láser, MOCVD, etc. e incluso en la región donde ocurre la transición de fase al estado superconductor, como sucede con el SrTiO₃. Este es el sustrato más ampliamente usado debido a que las propiedades de las películas son satisfactorias y una posible explicación de por qué ocurre esto, consiste en la buena relación orientacional que guardan las paredes de dominios entre el YBCO y el SrTiO₃.

Para crecer películas de BSCCO, el NdGaO₃ se presenta como un buen candidato y mejor aún el Bi₄Ti₃O₁₂. Estos dos óxidos pueden ser propuestos como alternativas para crecer películas de YBCO, si estas crecen de manera que en el plano *a-b* las redes formen un ángulo de 45°, como hemos puesto en evidencia [27], siendo la suma de los porcentajes de los desajustes de las redes igual a 1.719% como se muestra en la Tabla II.

Obtuvimos también un resultado interesante en lo que se refiere a la morfología de las películas de YBCO crecidas en las mismas condiciones sobre diferentes sustratos [28], en el caso de BTO las películas crecen en forma de escamas, mientras que sobre vidrio, cuarzo, silicio y arseniuro de galio atenuados con una capa de oro, el crecimiento es homogéneo y liso. Este resultado lo explicamos considerando que el crecimiento ocurre mediante un proceso de difusión superficial bajo, debido a la presencia de las paredes de los dominios ferroeléctricos / ferroelásticos, dado que el vector de polarización espontánea (*P_s*) del BTO yace prácticamente en el plano *ab*, que es justamente la orientación que tienen las placas del sustrato.

4. Movimientos asociados a las unidades estructurales

La clasificación del tipo estructural al que pertenecen los óxidos discutidos aquí, nos permite identificar las unidades estructurales asociadas a dicho tipo estructural.

El SrTiO₃, el LaAlO₃, y el NdGaO₃ presentan una estructura tipo perovskita [29]. En las estructuras tipo perovskita (ABO₃), juegan un papel importante las unidades estructura-

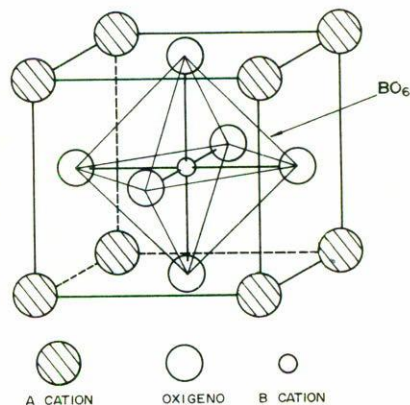


FIGURA 1. Celda unitaria de la perovskita ABO₃

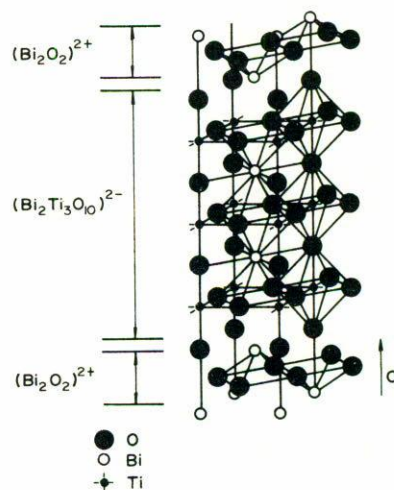


FIGURA 2. Un cuarto de la celda unitaria del óxido ferroeléctrico Bi₄Ti₃O₁₂

les octaédricas BO₆, que usualmente están distorsionadas debido al movimiento del catión B fuera del centro del octaedro y por las rotaciones de los mismos en torno a una dirección preferencial. La Fig. 1 muestra tales unidades.

El Bi₄Ti₃O₁₂ está formado por capas (Bi₂O₂)²⁺ alternadas con capas tipo perovskita (Bi₂Ti₃O₁₀)²⁻; el bismuto en las capas tiene una coordinación piramidal asimétrica, el titanio presenta una coordinación octaédrica con rotaciones en dos direcciones preferenciales [30]. La Fig. 2 presenta un cuarto de la celda unitaria de este compuesto, donde se ponen en evidencia las unidades mencionadas.

En el YBCO las unidades estructurales determinantes son: CuO (cuadrado plana) y CuO (piramidal), en esta última se ha determinado que al descender la temperatura, el oxígeno axial gradualmente se mueve hacia los planos CuO, esto es, en la dirección *c* [31]. La Fig. 3 presenta parte de la celda unitaria.

Los resultados estructurales en el BSCCO muestran que la estructura tiene planos [CuO] separados por átomos de calcio, dobles capas de octaedros BiO₆ unidos por los vértices y una superred inconmensurable paralela a *b* [32, 33]. La Fig. 4 ilustra la celda unitaria de este óxido mixto.

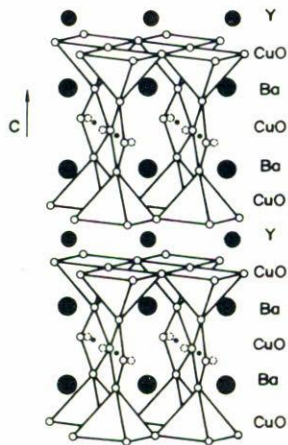


FIGURA 3. Celda unitaria del óxido mixto superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

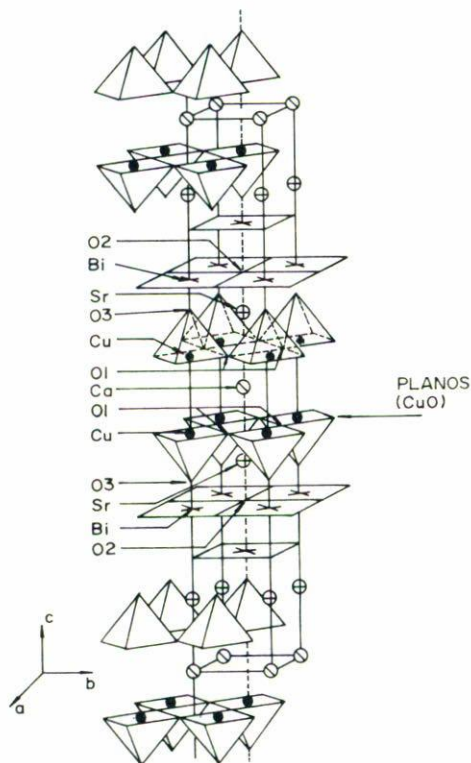


FIGURA 4. Celda unitaria del óxido mixto superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$.

El estudio de la interacción de estos movimientos microscópicos y su posible influencia sobre la temperatura crítica superconductor es indudablemente de interés. El mecanismo de apareamiento en los superconductores de alta T_c no está claro, si bien sabemos que en los planos $(\text{CuO}_2)_n$ están los transportadores de carga, debido a la fuerte anisotropía de la estructura cristalina se han sugerido varios mecanismos no convencionales para explicar su comportamiento, como por ejemplo via plasmones [34]. Además se ha determinado que los modos que contribuyen al apareamiento electrón-fonón son principalmente los de baja frecuencia, los cuales provienen de los movimientos de los átomos pesados como Cu, Y, Ba o del movimiento de los átomos de oxígeno perpendiculares a los enlaces Cu-O [35]. Si los movimientos propios de la estructura del superconductor se ven reforzados por los movimientos de las unidades estructurales del sustrato, fundamentalmente en cuanto a la direccionalidad de los mismos, es posible imaginar que acoplándolos de modo apropiado, la temperatura crítica podría incrementarse.

TABLA V. Movimientos de las unidades estructurales BO_6 en óxidos [9, 36].

	dirección de movimiento
SrTiO_3	[100]
LaAlO_3	[111]
LaGaO_3	
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	// a, // c
YBCO	// c
BSCCO	

TABLA VI. Coeficientes de expansión térmica para los óxidos [37].

	$10^{-6} / \text{K}$
SrTiO_3	10.8
LaAlO_3	10
LaGaO_3	10.6
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	11 ($T < T_c$)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	14 a
	12 b
	25 c

La Tabla V resume información sobre la dirección de los movimientos de las unidades estructurales principales de los óxidos discutidos en este trabajo. Finalmente, para evaluar las tensiones térmicas la Tabla VI enlista los coeficientes de expansión térmica para algunos óxidos. De la misma procede resaltar el hecho de la fuerte anisotropía de los coeficientes para el YBCO, además de que en relación con los sustratos discutidos aquí, la menor tensión ocurre cuando las películas de YBCO crecen en el plano a-b.

Finalmente, para evaluar las tensiones térmicas la Tabla VI enlista los coeficientes de expansión térmica para algunos óxidos. De la misma procede resaltar el hecho de la fuerte anisotropía de los coeficientes para el YBCO, además de que en relación con los sustratos discutidos aquí, la menor tensión ocurre cuando las películas de YBCO crecen en el plano a-b.

Finalmente, para evaluar las tensiones térmicas la Tabla VI enlista los coeficientes de expansión térmica para algunos óxidos. De la misma procede resaltar el hecho de la fuerte anisotropía de los coeficientes para el YBCO, además de que en relación con los sustratos discutidos aquí, la menor tensión ocurre cuando las películas de YBCO crecen en el plano a-b.

Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente apoyado por CONACyT en el proyecto 1886E9212.

1. J.D. Budai, R. Feenstra, and L.A. Boatner, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 12355.
2. R. Kromann *et al.*, *J. Appl. Phys.* **71** (1992) 3419.
3. T. Steinborn *et al.*, *Physica C* **220** (1994) 219.
4. C.A. Duran *et al.*, *Nature* **357** (1992) 474.
5. P.R. Broussard and S.A. Wolf, *J. Cryst. Growth* **91** (1988) 340.
6. R. Simon, *Solid State Tech.* Sept. (1989) 141.
7. P.M. Mankiewickz *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 1753.
8. D.K. Larthrop, S.E. Russek, and R.A. Buhrman, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 1554.
9. R.W. Simon *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 2677.
10. R.L. Sandstrom, *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 1874.
11. Q.X. Jia, S.Y. Lee, W.A. Anderson, and D.T. Shaw, *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 1120.
12. J.S. Speck and W. Pompe, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 466.
13. J.S. Speck, A. Seifert, W. Pompe, and R. Ramesh, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 477.
14. H.J. Scheel, M. Berkowski, and B. Chabot, *Physica C* **185-189** (1991) 2095.
15. R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, (Robert Krieger Publ. Co. Florida, 1982).
16. D. Rae, J.G. Thompson, R.L. Whithers, and A.C. Willis, *Acta Cryst. B* **46** (1990) 474.
17. E.K.H. Salje, *Acta Cryst. A* **47** (1991) 453.
18. J.C. Toledano, *J. Solid State Chem.* **27** (1979) 41.
19. S.C. Abrahams, *Mat. Res. Bull.* **6** (1971) 881.
20. J.D. Jorgensen *et al.*, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 3608.
21. D.C. Dube *et al.*, *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 4126.
22. K. Aizu, *J. Phys. Soc. Jap.* **27** (1969) 387.
23. J. Sapriel, *Phys. Rev. B* **12** (1975) 5128.
24. F.W. Lytle, *J. Appl. Phys.* **35** (1964) 2212.
25. V.K. Wadhawan, M.S. Somayazulu, and P.U.M. Sastry, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 2509.
26. V.K. Wadhawan and A.M. Glazer, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 9631.
27. M.E. Mendoza-Alvarez, C. Tabares-Muñoz, O. Alvarez-Fregoso, and J.G. Mendoza-Alvarez, *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 1433.
28. O. Alvarez-Fregoso, A. Leyva, M.E. Mendoza-Alvarez, and C. Tabares-Muñoz, *AIP Conference Proc.* **378** (1996) 457.
29. F.S. Galasso, *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-type Compounds*, (Pergamon Press, Oxford, 1969).
30. R.E. Newnham, R.W. Wolfe, and J.F. Dorrian, *Mat. Res. Bull.* **6** (1971) 1029.
31. G.H. Kwei, A.C. Larson, W.I. Hults, and J.L. Smith, *Physica C* **169** (1990) 217.
32. A. Inam *et al.*, *Solid State Tech.* Feb. (1990) 113.
33. S.A. Sunshine *et al.*, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 893.
34. G. Burns, *High-Temperature Superconductivity*, (Academic Press Inc., Boston, 1992).
35. J.S. Song, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 3840.
36. C. Subbarao, *Phys. Rev.* **122** (1961) 804.
37. A. Perrin and M. Sergent, *Studies of high temperature superconductors*, edited by Anant Narlikar, (Nova Science Publ., New York, 1991) Vol. 7.