

## О КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЯХ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПОКАЗАТЕЛЯ ИЗОТОПИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ

Э.А. Пашицкий

Институт физики АН Украины

252650 Киев, Украина

Поступила в редакцию 28 июля 1993 г.

Показано, что экспериментально наблюдаемые в высокотемпературных сверхпроводниках немонотонные концентрационные зависимости критической температуры  $T_c$  и показателя изотопического эффекта по кислороду  $\alpha_0$  можно объяснить на основе модели "плазменного" механизма сверхпроводимости в слоистом металле с узкой двумерной (2D) зоной вблизи уровня Ферми, благодаря инвариантности этого механизма относительно изменения знака заряда носителей тока и немонотонной зависимости плазменной частоты "тяжелых" носителей от степени заполнения узкой зоны. Предлагается возможное объяснение положительного знака производной  $T_c$  по давлению в новом соединении  $\text{HgBaCaCuO}$  с  $T_c > 130$  К.

1. Как показывает проведенный в [1-3] эмпирический анализ зависимостей  $T_c$  для различных классов слоистых купратных металлооксидных соединений (МОС) от числа допированных дырок  $x_p$  (легированных электронов  $x_n$ ) в примитивной ячейке кристалла в расчете на один проводящий купратный 2D слой  $\text{CuO}_2$ , все эти зависимости делятся на два типа: они либо укладываются (полностью или частично) на некоторую "универсальную" почти симметричную колоколообразную кривую, как, например, у МОС  $p$ -типа  $\text{La}_{2-x}(\text{Ba}, \text{Sr})_x\text{CuO}_4$  в области  $0,05 < x_p < 0,27$  [4] или у МОС  $n$ -типа  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  в области  $0,10 < x_n < 0,17$  [5], либо являются несимметричными с быстрым повышением  $T_c$  до максимальных значений при увеличении или уменьшении концентрации дырок с выходом на более плавную немонотонную зависимость  $T_c(x_p)$  или на почти постоянное значение  $T_c$ , как у слоистых МОС типа  $\text{BiSrCaCuO}$  и  $\text{TlBaCaCuO}$ , допированных (легированных) атомами Y, La, Pb, K, Na и др. [1,3]. Для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  в области  $0 < \delta < 0,5$ , как известно [6], характерна "ступенчатая" зависимость  $T_c$  от содержания кислорода, что связано с образованием дополнительного (третьего) купратного слоя с упорядоченными 1D цепочками  $\text{CuO}$  при  $\delta < 0,2$ , в связи с чем возникает неопределенность в пересчете числа дырок  $x_p$ , приходящихся на один слой (см. [3]).

В то же время, концентрационные зависимости показателя изотопического эффекта (ИЭ) по кислороду  $\alpha_0 = -\frac{1}{2} \partial \ln T_c / \partial \ln M_0$  (где  $M_0$  - масса атома кислорода) в купратных МОС смешанного состава  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [7] и  $\text{YBa}_{2-x}(\text{La}, \text{Sr})_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [8] свидетельствует о подавлении ИЭ по мере повышения  $T_c$ , вплоть до нулевых вблизи максимума  $T_c$  и даже отрицательных в области понижения  $T_c$  значений  $\alpha_0$  (см. также [9]). Это противоречит хорошо известной для обычных низкотемпературных сверхпроводников с электрон-фононным взаимодействием тенденции к уменьшению и изменению знака показателя ИЭ при понижении  $T_c$  [10,11], но хорошо коррелирует с соответствующими теоретическими зависимостями  $T_c$  и  $\alpha_0$ , полученными в [12] на основе модели электрон-плазмонного взаимодействия (ЭПВ) с учетом гибридизации низкочастотных акустических плазмонов с высокочастотными

оптическими фононами (кислородными колебательными модами). В то же время в  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  показатель ИЭ по кислороду, согласно [13], изменяется от аномально больших значений  $\alpha_0 \geq 0,6$  вблизи точки структурной неустойчивости решетки ( $x_p \approx 0,13$ ), где происходит резкое падение  $T_c$  [14-16], до аномально малых, но положительных значений  $\alpha_0 \leq 0,1$  в области понижения  $T_c$  ( $0,15 < x_p < 0,27$ ).

В настоящей работе показано, что наблюдаемые в сверхпроводящих купратных МОС немонотонные концентрационные зависимости  $T_c$  с соответствующими корреляциями между  $T_c$  и  $\alpha_0$  можно объяснить в рамках модели "плазмонного" механизма высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) [12].

2. Согласно рассмотренной в [12] модели слоистого металла с квазидвумерным электронным спектром и перекрывающимися вблизи уровня Ферми (УФ) широкой (шириной  $W_l \geq 1$  эВ) и узкой (шириной  $W_h \leq 0,1$  эВ) зонами, при допировании (легировании) кристалла происходит, в основном, заполнение узкой 2D зоны с высокой плотностью состояний (ПС) и с косинусоидальным спектром в приближении сильной связи:

$$E_h(k_x, k_y) = \pm \left\{ E_0 + \frac{W_h}{2} \left[ 1 - \frac{1}{2} (\cos k_x a + \cos k_y a) \right] \right\}, \quad (1)$$

где  $a$  – постоянная решетки в плоскости слоев, а  $E_0$  – расстояние от края (потолка или дна) широкой зоны до ближайшего края узкой зоны ( $E_0 < W_l/2$ ). При  $T \rightarrow 0$  по мере заполнения узкой зоны почти локализованными "тяжелыми" ( $h$ ) носителями заряда их концентрация  $N_h$  и энергия Ферми  $E_{Fh} \sim N_h$  вначале растут и достигают максимума в наполовину заполненной зоне. Затем происходит изменение знака заряда (эффективной массы)  $h$ -носителей,  $N_h$  и  $E_{Fh}$  с ростом  $x_p$  (или  $x_n$ ) начинают убывать и обращаются в нуль в полностью заполненной зоне. При этом, как показано в [17], плазменная частота  $h$ -носителей  $\Omega_h$  в слоистом металле равна

$$\Omega_h = \left\{ \frac{4e^2 W_h}{\pi \epsilon_\infty d} [E(\kappa_h) - (1 - \kappa_h^2)K(\kappa_h)] \right\}^{1/2}, \quad (2)$$

где

$$\kappa_h = \frac{2}{W_h} [E_{Fh}(W_h - E_{Fh})]^{1/2} \quad (0 \leq E_{Fh} \leq W_h/2); \quad (3)$$

$\epsilon_\infty$  – оптическая диэлектрическая проницаемость кристалла,  $d$  – расстояние между проводящими слоями, а  $K(\kappa_h)$  и  $E(\kappa_h)$  – полные эллиптические интегралы первого и второго рода.

На рис.1 сплошной кривой изображена зависимость отношения  $\Omega_h/\Omega_h^{max}$  от  $E_h \equiv 2E_{Fh}/W_h$  для вырожденных  $h$ -носителей ( $T = 0$ ), полученная с помощью (2) и (3), где  $\Omega_h^{max} = (4e^2 W_h/\pi \epsilon_\infty d)^{1/2} \lesssim 0,25$  эВ при  $W_h \lesssim 0,1$  эВ,  $\epsilon_\infty \gtrsim 4,5$  и  $d \gtrsim 6 \text{ \AA}$ .

При  $T > E_{Fh}$ , когда  $h$ -носители становятся невырожденными, их плазменная частота зависит от  $T$  и определяется выражением [17]:

$$\Omega_h(T) = \left[ \frac{\pi e^2 a^2 W_h}{\epsilon_\infty d} N_h(T) I_1 \left( \frac{W_h}{4T} \right) / I_0 \left( \frac{W_h}{4T} \right) \right]^{1/2}, \quad (4)$$

где

$$N_h(T) = \frac{2}{a^2} I_0^2 \left( \frac{W_h}{4T} \right) \exp \left\{ \left( \mu_h - E_0 - \frac{W_h}{2} \right) / T \right\}, \quad (5)$$

$I_0(z)$  и  $I_1(z)$  – функции Бесселя первого рода от мнимого аргумента, а  $\mu_h$  – химический потенциал  $h$ -носителей, равный  $\mu_h = E_{F_l} - E_0$ , если энергия Ферми вырожденных "легких" (1) носителей в широкой  $2D$  зоне  $E_{F_l} \leq E_0 + W_h/2$ , и  $\mu_h = E_0 + W_h - E_{F_l}$ , если  $E_{F_l} > E_0 + W_h/2$ . На рис.1 штрих-пунктиром показана зависимость  $\Omega_h(T)$  при  $T \neq 0$  от степени заполнения узкой  $2D$  зоны для невырожденных  $h$ -носителей, полученная с помощью формул (4) и (5). Как видим, в этом случае  $\Omega_h(T)$  не обращается в нуль при положении УФ на краях и за пределами узкой зоны, где  $\mu_h \leq 0$ .

Следует заметить, что при  $T \geq \mu_h$ , когда  $h$ -носители описываются статистикой Максвелла – Больцмана, их максимальная  $2D$ -плотность при  $E_0 \gg W_h/2$ , согласно (5), гораздо меньше той ( $\sim a^{-2}$ ), которая требуется для заполнения узкой  $2D$ -зоны, в соответствии с теоремой Латтинжера, для вырожденных  $h$ -носителей (тяжелых фермионов).

В то же время концентрация  $l$ -носителей тока  $N_l$  в широкой  $2D$ -зоне с гораздо более низкой ПС, а следовательно, их энергия Ферми  $E_{F_l} \sim N_l$  и плазменная частота  $\Omega_l \sim N_l^{1/2}$  остаются почти постоянными при заполнении узкой зоны в процессе допирования (легирования), что подтверждается экспериментом [18,19].

3. Покажем, что колоколообразная зависимость  $\Omega_h$  от  $\epsilon_h$  (рис.1) приводит к наблюдаемым немонотонным зависимостям  $T_c$  и  $\alpha_0$  от концентрации носителей при "плазмонном" механизме сверхпроводимости [12].

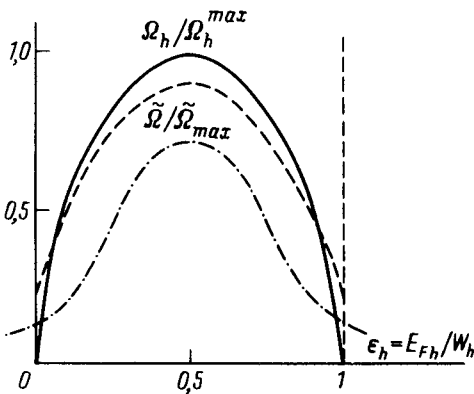


Рис.1

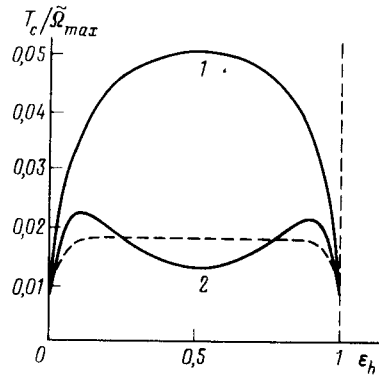


Рис.2

Как показано в [20], благодаря почти полной взаимной компенсации эффектов локального поля и сильной связи для "кулоновских" механизмов сверхпроводимости, в случае куперовского спаривания  $l$ -носителей за счет обмена виртуальными квантами гибридных фонон-плазменных колебаний в ионном кристалле [12] даже при достаточно больших значениях константы ЭПВ  $\lambda_{pl} \gg 1$  для оценки  $T_c$  применима экспоненциальная формула приближения слабой связи:

$$T_c \approx \tilde{\Omega} \exp\{-1/[\lambda_{pl} - \mu_C^*(\tilde{\Omega})]\}, \quad (6)$$

где

$$\mu_C^*(\tilde{\Omega}) \approx \mu_C [1 + \mu_C \ln(E_{F_l}/\tilde{\Omega})]^{-1}; \quad \mu_C \approx \lambda_{pl}; \quad (7)$$

$$\tilde{\Omega} \approx [(\Omega_h^2 k_{Fl} d + \omega_{LO}^2)/(1 + \alpha_l)]^{1/2}; \quad \alpha_l = 1/k_{Fl} a_l^*, \quad (8)$$

$a_l^* = \epsilon_\infty/m_l^* e^2$  и  $k_{Fl} = (2\pi N_l)^{1/2}$  – боровский радиус и ферми-импульс  $l$ -носителей с эффективной массой  $m_l^*$  и  $2D$ - плотностью  $N_l$ , а  $\omega_{LO}$  – частота продольных оптических ( $LO$ ) фононов, соответствующих колебаниям атомов кислорода в проводящих слоях  $\text{CuO}_2$ . На рис.1 штриховой кривой показана зависимость от  $\epsilon_h$  усредненной по поверхности Ферми  $l$ -носителей гибридной частоты  $\tilde{\Omega}$  связанных АП и  $LO$ -фононов при  $\alpha_l = k_{Fl} d = 1$ ,  $\omega_{LO} = 400$  К и  $\Omega_h^{max} = 1500$  К ( $W_h = 0,05$  эВ,  $d = 12$  Å).

На рис.2 сплошными кривыми представлены полученные с учетом "пиннинга" УФ ( $E_{Fl} \approx \text{const}$ ) зависимости отношения  $T_c/\tilde{\Omega}_{max}$  от  $\epsilon_h$  при тех же параметрах: что и на рис.1, для  $\lambda_{pl} = \mu_C = 1$  и  $E_{Fl} = 10\tilde{\Omega}_{max}$  (кривая 1) и  $\lambda_{pl} = \mu_C = 0,7$  и  $E_{Fl} = 4\tilde{\Omega}_{max}$  (кривая 2). Штриховой кривой показана зависимость  $T_c(\epsilon_h)/\tilde{\Omega}_{max}$  при  $\lambda_{pl} = \mu_C = 1$  и  $E_{Fl} = 4\tilde{\Omega}_{max}$ .

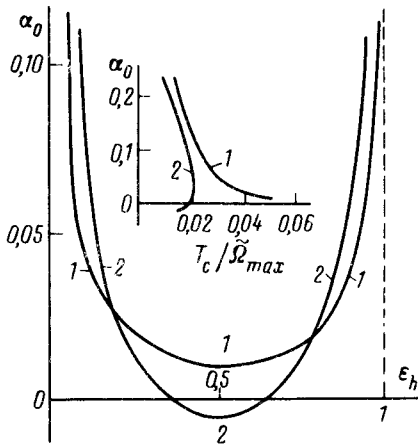


Рис.3

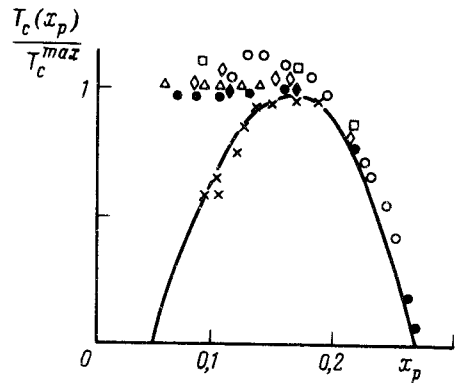


Рис.4

На рис.3 приведены зависимости показателя ИЭ по кислороду  $\alpha_0 = \partial \ln T_c / \partial \ln \omega_{LO}$  от  $\epsilon_h$  и от  $T_c$  (с учетом того, что  $\omega_{LO} \sim M_0^{-1/2}$ ), соответствующие кривые 1 и 2 на рис.2.

Наконец, на рис.4, взятом из работы [3], представлены экспериментальные данные о концентрационных зависимостях  $T_c$  для купратных МОС разных типов. Как видим, для  $\text{YBa}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_4\text{O}_8$  ( $\Delta$ ),  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,35}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  ( $\blacklozenge$ ) и  $\text{Tl}_{0,5+x}\text{Pb}_{0,5-x}\text{Ca}_{1-y}\text{Y}_y\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_7$  ( $\bullet$ ) в широкой области изменения дырочной концентрации наблюдаются практически постоянные значения  $T_c$ , тогда как зависимости  $T_c$  от  $x_p$  для  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{CuO}_{6+\delta}$  ( $\circ$ ),  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,7}\text{La}_{0,3}\text{CuO}_{6+\delta}$  ( $\square$ ) и  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,9}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  ( $\diamond$ ) при уменьшении числа допированных дырок  $x_p$ , а для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\times$ ) – при увеличении  $x_p$ , демонстрируют наличие максимума  $T_c$ . Сплошной кривой на рис.4 показана зависимость  $T_c(x_p)$  для  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (без учета провала  $T_c$  в области структурной неустойчивости  $x \approx 0,13$  [14-16]).

4. Сопоставляя показанные на рис.2 теоретические зависимости  $T_c(\epsilon_h)$  с экспериментальными зависимостями  $T_c(x_p)$  на рис.4, видим, что модель "плазменного" механизма ВТСП качественно правильно описывает в зависимости

от параметров как почти симметричные колоколообразные зависимости  $T_c$  от  $x_p$  или  $x_n$  для  $\text{La}(\text{BaSr})\text{CuO}$  или  $\text{NdCeCuO}$  [1-5] (см. сплошную кривую 1 на рис.2), так и широкое "плато" на зависимостях  $T_c(x_p)$  для МОС смешанного состава  $\text{YBaLaCuO}$  (124),  $\text{BiPbSrCaCuO}$  (2223) и  $\text{TlPbSrCaYCuO}$  (1212) (см. штриховую кривую на рис.2). Что же касается несимметричных зависимостей  $T_c(x_p)$  с максимумом для  $\text{BiPbSrLaCuO}$  (2201),  $\text{BiSrLaCuO}$  (2201),  $\text{BiPbSrCaCuO}$  (2212) и  $\text{YBaCuO}$  (123), то их можно сопоставить либо с правым, либо с левым максимумом двугорбой теоретической кривой 2 на рис.2 в ограниченной области изменения (уменьшения или увеличения) концентрации допированных дырок, когда происходит рост числа "h-электронов" или "h-дырок" в узкой зоне. В связи с этим заметим, что приведенные в [1] экспериментальные данные для  $\text{BiSrCaCuO}$  (2223), допированного Na и K, указывают на существование минимума  $T_c$  с последующим повышением  $T_c$  при увеличении  $x_p$ . Совместно с полученным в [9] отрицательным значением показателя ИЭ по кислороду ( $\alpha_0 < 0$ ) в  $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  это свидетельствует о возможности наблюдения в этом классе МОС двугорбой зависимости  $T_c(x_p)$  в широкой области изменения  $x_p$  типа кривой 2 на рис.2, которой соответствуют кривые 2 на рис.3 с отрицательными значениями  $\alpha_0$  в области минимума  $T_c$  при половинном заполнении узкой 2D-зоны ( $\mathcal{E}_h = 0, 5$ ).

Общая тенденция к уменьшению (увеличению) показателя ИЭ по кислороду при повышении (понижении) критической температуры, показанная на вставке на рис.3 и характерная для "плазмонного" механизма ВТСП [12], качественно согласуется с экспериментальными данными для разных типов купратных МОС [7-9,11], включая отрицательные значения  $\alpha_0$  в  $\text{YBaSrCuO}$  (123) [8] и в  $\text{BiPbSrCaCuO}$  (2223) [9].

В то же время, зависимость  $\alpha_0(x)$  в  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  [13] в значительной степени вуалируется эффектами сильного ангармонизма фононов вблизи точки структурной неустойчивости решетки ( $x = 0, 13$ ), но коррелирует с теоретической кривой 1 на рис.3 при  $\mathcal{E}_h > 0, 5$  во всей области понижения  $T_c$  ( $x > 0, 15$ ), за исключением узкой окрестности точки  $x \approx 0, 27$ , где  $T_c \rightarrow 0$ . Однако следует иметь в виду, что резкое возрастание  $\alpha_0$  вблизи границ узкой 2D-зоны в точках  $\mathcal{E}_h = 0$  и  $\mathcal{E}_h = 1$  (рис.3) на эксперименте может не наблюдаться из-за неоднородности состава (содержания кислорода) в объеме образцов и соответствующего разброса значений локальной дырочной концентрации.

Отметим также, что наблюдавшаяся в [16] сверхпроводимость с низкими  $T_c < 5\text{K}$  в слабо допированном МОС  $\text{La}_{1,98}(\text{Ce,K})_{0,02}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  при  $x < 0, 05$  согласуется с ненулевым значением  $T_c$  при  $\mathcal{E}_h = 0$  (рис.2) за счет ЭФВ в отсутствии ЭПВ, когда  $\Omega_h = 0$  при  $T \rightarrow 0$ , но  $\tilde{\Omega} \neq 0$  (рис.1).

5. Таким образом, все характерные особенности концентрационных зависимостей  $T_c$  и  $\alpha_0$  в купратных МОС находят качественное объяснение в рамках модели "плазмонного" механизма ВТСП [12]. Для более надежного количественного сопоставления теории с экспериментом необходимы более тщательные и точные измерения зависимостей  $T_c$  и  $\alpha_0$  от  $x_p$  (или от  $x_h$ ) на одних и тех же образцах в максимально широком диапазоне изменения концентрации допированных дырок (легированных электронов). В этом смысле большой интерес представляет открытый недавно новый тип слоистых купратных МОС на основе ртути со структурой Hg (1201) и Hg(1212) с  $T_c \approx (35 - 94)\text{K}$  и Hg(1223) с  $T_c \approx (133 - 140)\text{K}$  [22,23], в которых фактически произведена полная замена Tl на Hg с более низкой химической валентно-

стью. Это обуславливает при прочих равных условиях (в частности, при одинаковом насыщении кислородом) более высокую концентрацию дырок и, в соответствии с выводами теории [12] и с экспериментом [21-23], более высокие  $T_c$  в таком "передопированном" соединении. Однако в  $\text{Hg}(1223)$  после синтеза наблюдается повышение  $T_c$  с ростом приложенного давления  $P$  ( $dT_c/dP > 0$ ), то есть это соединение как бы является "недодопированным" [22]. Это противоречие можно снять, если предположить, что исходные состояния ртутных МОС с относительно высокой концентрацией дырок соответствуют левой (восходящей) ветви правого максимума на двугорбой зависимости  $T_c$  от  $x_p$  (см. кривую 2 на рис.2). При этом должен наблюдаться отрицательный ИЭ по кислороду ( $\alpha_0 < 0$ ). Для проверки этого предположения необходимы измерения зависимостей  $T_c(x_p)$  и  $\alpha_0(x_p)$  для этих МОС, а также для соединений смешанного состава  $\text{Pb}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$  в широком диапазоне дырочных концентраций.

Выражаю благодарность В.М.Пану, В.И.Пентегову и А.В.Семенову за полезные обсуждения экспериментальной ситуации и некоторых теоретических аспектов данной проблемы.

- 
1. J.B.Torrance, A.Bezinge, A.I.Nazzari, and S.S.P.Parkin, *Physica C* **162-164**, 291 (1989).
  2. S.Uchida, *Physica C* **185-189**, 28 (1991).
  3. J.L.Tallon, R.G.Buckley, E.M.Haines et al., *Physica C* **185-189**, 855 (1991).
  4. T.Fujita, Y.Aoki, Y.Maeno et al., *Jap. J. Appl. Phys.* **26**, L368 (1987)
  5. Y.Tokura, H.Takagi, and S.Uchida, *Nature* **337**, 345 (1989).
  6. J.H.Brewer, E.J.Ashaldo, J.F.Carolan et al., *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1073 (1988).
  7. J.P.Frank, J.Jang, M.A.-K.Mohamed et al., *Phys. Rev.* **B44**, 5318 (1991).
  8. H.J.Bornemann and D.E.Morris, *Phys. Rev.* **B44**, 5322 (1991).
  9. H.J.Bornemann, D.E.Morris, and H.B.Liu, *Physica C* **182**, 132 (1991).
  10. P.Morel and P.W.Anderson, *Phys. Rev.* **125**, 1263 (1962).
  11. P.B.Allen, *Nature* **335**, 258 (1988).
  12. Э.А.Пашицкий, *Письма в ЖЭТФ* **55**, 301 (1992); **56**, 419 (1992); *ЖЭТФ* **103**, 867 (1993).
  13. M.K.Crawford, W.E.Farneth, R.Miao et al., *Physica C* **162-164**, 755 (1989).
  14. A.R.Moodenbaugh, Y.Xu, M.Suenaga et al., *Phys. Rev.* **B38**, 4596 (1988).
  15. H.Takagi, T.Ido, S.Ishibashi et al., *Phys. Rev.* **B40**, 2254 (1989).
  16. Y.Koike, T.Kawaguchi, S.Hosoya et al., *Physica C* **185-189**, 791 (1991).
  17. Э.А.Пашицкий, Ю.М.Малозовский, А.В.Семенов, *ЖЭТФ* **100**, 465 (1991); *Укр.физ.ж.* **36**, 889 (1991); *Supercond. Sci. and Technol.* **5**, 507 (1992).
  18. M.Suzuki, *Phys. Rev.* **B39**, 2312 (1989).
  19. H.Romberg, M.Alexander, N.Nucker et al., *Phys. Rev.* **B42**, 8768 (1990).
  20. Э.А.Пашицкий, *Письма в ЖЭТФ* **57**, N10 (1993).
  21. S.N.Putilin, E.V.Antipov, O.Chmaissem, and M.Marezio, *Nature* **362**, 226 (1993).
  22. A.Schilling, M.Cantoni, J.D.Cuo, and H.P.Ott, *Nature* **363**, 56 (1993).
  23. L.Gao, J.Z.Huang, R.L.Meng, et al., *Physica C*, to be published (1993).