

Аномалии кристаллической структуры $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ в области температур 80–300 К

© С.В. Пряничников, С.Г. Титова, Л.А. Черепанова, Г.А. Дорогина

Институт металлургии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: sgtitova@mail.ru

(Поступила в Редакцию 7 декабря 2010 г.
В окончательной редакции 22 марта 2011 г.)

Изучено влияние допирования на температурную эволюцию кристаллической структуры высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_y$. Методом полнопрофильного анализа по данным порошковой рентгенографии исследована кристаллическая структура $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($x = 0, 01$; $y = 6.6, 6.8, 6.95$) в диапазоне температур 100–300 К. Параметры ячейки, длины связей и рассчитанные линейные и объемный коэффициенты теплового расширения демонстрируют немонотонное поведение в диапазоне температур ~ 160 –225 К. Образцы с содержанием кислорода $y = 6.6$ –6.8 для обеих систем ($x = 0$ и 0.1) в области низких температур демонстрируют отрицательные значения линейных коэффициентов теплового расширения. Возможной причиной аномального поведения является изменение состояния электронной подсистемы. Анализ данных подтверждает, что механизм допирования материала при внедрении кислорода и при замене Y на Ca различен.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования „Урал-М“ в ИМЕТ УрО РАН при финансовой поддержке Междисциплинарного проекта УрО РАН „Структура, свойства и стабильность функциональных сверхпроводящих материалов“ № 09-М-23-2009.

1. Введение

Поведение структурных характеристик $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ в области температур 80–300 К важно для обеспечения стабильности работы сверхпроводящих устройств второго поколения. Известно, что материалы с высокотемпературной сверхпроводимостью [1], в частности системы Y(Ca)–Ba–Cu–O (YBCO) с катионным составом 123 [2,3] и 124 [4,5], демонстрируют ряд аномалий кристаллической структуры ниже 300 К. Эти аномалии проявляются как скачки параметров элементарной ячейки и/или скачки коэффициента теплового расширения. Особенно наглядно они фиксируются по данным акустических измерений [2–4,6–8], показывающим максимумы поглощения ультразвука вблизи $T_1 \sim 140$ –180 и $T_2 \sim 240$ –260 К (в настоящей работе мы не рассматриваем особенности структуры при более низкой температуре, чем 80 К).

Составы YBCO-123 без добавки кальция демонстрируют обе аномалии T_1 и T_2 , причем авторы работ [6,7] утверждали, что частотная зависимость температур T_1 и T_2 различна, что интерпретировано как различие их природы. В работе [6] сделана попытка определить, как связаны аномалии T_1 и T_2 с концентрацией носителей заряда, в частности с содержанием кислорода. Показано, что аномалия T_2 наиболее ярко фиксируется для состава с содержанием кислорода 6.3 и практически совершенно исчезает для состава с $y = 6.95$. Аномалия T_1 , наоборот, максимальна для состава с $y = 6.95$ и немного уменьшается при уменьшении содержания кислорода. В составах YBCO-124 без кальция низкотемпературная

аномалия T_1 практически исчезает, а более высокотемпературная T_2 сдвигается в область еще более высоких температур и достигает ~ 280 К [4,8]. При замещении (Y, Ca) низкотемпературная аномалия становится очень заметной, а высокотемпературная, наоборот, уменьшается [4,5]. Иными словами, для системы YBCO-124 имеет место та же тенденция: аномалия T_1 максимальна для составов с большей концентрацией носителей заряда, а T_2 — с меньшей. Недостаток экспериментальных данных не позволяет сформулировать это утверждение более жестко.

Анализ дифракционных данных (рентгенография и нейтронография) для ряда высокотемпературных сверхпроводников [1] показал, что в интервале T_1 – T_2 наблюдается минимум длины апикальной связи (высоты пирамиды CuO_5) и максимум амплитуд тепловых колебаний всех атомов. И то и другое более заметно для систем с более высокими температурами перехода в сверхпроводящее состояние, например для системы на основе ртути $(Hg,Pt)Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ с $T_c \sim 130$ К. Следовательно, аномалии T_1 и T_2 связаны с механизмом сверхпроводимости высокотемпературных сверхпроводников либо обусловлены одними и теми же факторами. Однако для выяснения природы аномалий T_1 и T_2 необходим анализ составов с различной концентрацией носителей заряда. Соответствующие литературные данные противоречивы. Например, авторы работы [9] в отличие от данных [1,5] зафиксировали предельно слабые особенности вблизи 150 и 250 К, причем только для одного параметра ячейки a , хотя исследование выполнено на бездвойниковом монокристалле с применением синхро-

тронного излучения в режиме высокого разрешения. Это расхождение в первую очередь связано с тем, что низкотемпературное состояние способно „замораживаться“, причем для релаксации требуется выдержка в несколько недель при комнатной температуре. В работе [9] данные получены именно при отогреве образца, поэтому обе аномалии T_1 и T_2 практически незаметны.

Целью работы было исследование эволюции кристаллической структуры и коэффициента теплового расширения в области температур 80–300 К для $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ при варьировании содержания кальция и кислорода, что в свою очередь обеспечивает изменение концентрации носителей заряда и температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Нашей задачей является установление связи между концентрацией носителей заряда и характером структурных аномалий.

2. Методики экспериментов

Синтез образцов осуществляли по стандартной твердофазной методике, используя Y_2O_3 , CaO, $BaCO_3$ и CuO, взятые в количествах, соответствующих стехиометрическому катионному составу, которые тщательно перемешивали, прессовали в таблетки и отжигали при температурах 860, 900, 920, 930, 950°C с промежуточным перетирианием и прессованием. В дальнейшем полученные образцы подвергали дополнительной термообработке для получения требуемого содержания кислорода (см. таблицу). Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 (Cu K_α , графитовый монохроматор), диапазон углов 10–95° при комнатной температуре, 20–72° при пониженных температурах. Низкотемпературная рентгенография выполнена с помощью камеры Anton Paar TTK-450, образец находился в вакууме $1 \cdot 10^{-2}$ mbar, съемка выполнена при охлаждении, шаг изменения температуры 7–10 К, отклонение температуры от заданного значения при выдержке менее 0.2 К. Анализ кристаллической структуры образцов по дифракционным данным проводили с помощью программного пакета GSAS [10]. В качестве исходной использована следующая модель: пространственная группа $Pnmm$, Y (1/2 1/2 1/2), Ba (1/2 1/2 0.1843), Cu1 (0 0 0), Cu2 (0 0 0.3556), O1 (0 1/2 0), O2 (1/2 0 0.3779), O3 (0 1/2 0.3790), O4 (0 0 0.1590) [11]. Достигнутые факторы расходимости составили: взвешенный профильный $wR_p = 9\text{--}10\%$, профильный $R_p = 7\text{--}8\%$, $\chi^2 = 1.6\text{--}1.8$, брэгговский фактор $R_B = 6\text{--}7\%$. Магнитные измерения выполнены на вибромагнитометре CFS-9T-CVTI Cryogenic Ltd в режиме переменного поля ($B = 0.1$ Т, частота $f = 1000$ Hz). Содержание кислорода в образцах оценили по литературным данным о зависимости параметров ячейки от состава [12]. Характеристики полученных образцов приведены в таблице.

3. Результаты и обсуждение

Температурные зависимости действительной части ac -магнитной восприимчивости для исследованных образцов приведены на рис. 1. Все кривые имеют характерный для поликристаллических сверхпроводников вид с широким переходом. Для пар образцов с одинаковым содержанием кислорода величины T_c близки, кроме состава с $y = 6.8$ (см. таблицу). Используя универсальное выражение для связи T_c и концентрации носителей заряда в CuO_2 -плоскостях p [13]

$$T_c/T_{c\max} = 1 - 82.6(p - 0.16)^2$$

и данные о максимальном значении $T_{c\max}$ температуры перехода в сверхпроводящее состояние для систем с $x = 0$ (92.6 К) и $x = 0.1$ (90 К) [14], рассчитали концентрацию носителей в CuO_2 -плоскостях p (см. таблицу). Образцы с $y = 6.6$ и 6.8 ($x = 0$ и 0.1) являются недодопированными; состав с $y = 6.95$ при $x = 0$ близок к оптимально допированному уровню, при $x = 0.1$ слабо передопирован относительно оптимально допированного состава с $p = 0.16$. Замещение (Y, Ca) при одинаковом содержании кислорода приводит к росту всех параметров ячейки (за исключением пары образцов с $y = 6.95$, для которой состав с $x = 0.1$ имеет меньший параметр ячейки b). Объем ячейки при замещении (Y, Ca) для всех составов увеличивается, что обусловлено различием радиусов ионов Y^{3+} и Ca^{2+} . Рост содержания кислорода приводит к уменьшению параметров ячейки a и c как для образцов с кальцием, так и для образцов без кальция. Для образцов с $x = 0$ параметр b увеличивается при росте содержания кислорода, для образцов с $x = 0.1$

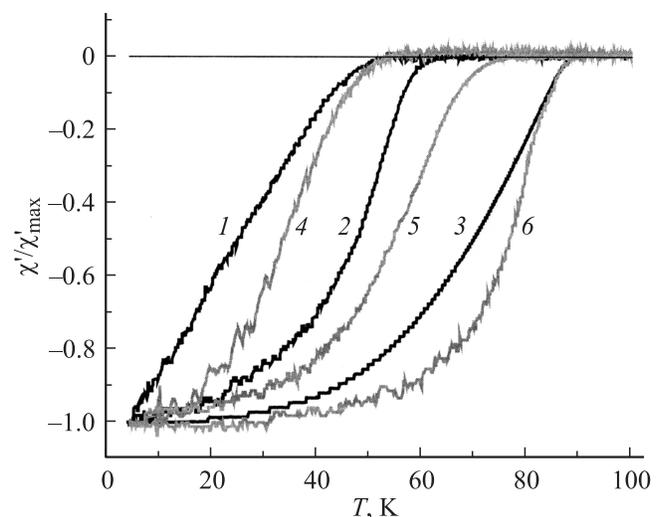


Рис. 1. Температурные зависимости нормированной действительной части ac -магнитной восприимчивости при $H_{ac} = 0.1$ Т и частоте $f = 1000$ Hz для исследованных образцов $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$. 1 — $x = 0$, $y = 6.6$; 2 — $x = 0$, $y = 6.8$; 3 — $x = 0$, $y = 6.95$; 4 — $x = 0.1$, $y = 6.6$; 5 — $x = 0.1$, $y = 6.8$; 6 — $x = 0.1$, $y = 6.95$.

Характеристики образцов $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$

Образец	Условия получения		Параметры ячейки ($T = 290$ К)				Коэффициенты теплового расширения* $\alpha_x = (1/X)(dX/dT) \cdot 10^6, K^{-1}$				T_c, K	p
	$T, ^\circ C$	$\lg[P(O_2), atm]$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	α_a	α_b	α_c	α_v		
$YBa_2Cu_3O_{6.6}$	700	-0.7 (воздух)	3.8401(5)	3.8725(5)	11.713(1)	174.17(1)	4.99(5) 6.49(5)	6.20(5) 5.94(5)	13.5(1) 13.2(1)	22(1) 25(1)	52.3	0.087
$YBa_2Cu_3O_{6.8}$	550	-0.7 (воздух)	3.8281(4)	3.8796(4)	11.687(1)	173.57(1)	8.10(5) 4.16(5)	4.10(5) 3.22(5)	9.23(5) 6.81(5)	19(1) 18(1)	66.6	0.102
$YBa_2Cu_3O_{6.95}$	550	0 (кислород)	3.8232(4)	3.8828(4)	11.662(1)	173.12(1)	4.66(5) 2.25(5)	4.90(5) 2.96(5)	8.78(5) 12.7(1)	18(1) 18(1)	90.3	0.143
$Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.6}$	700	-0.7 (воздух)	3.8534(5)	3.8756(5)	11.735(1)	175.25(1)	-4.44(5) 3.76(5)	5.94(5) 4.21(5)	7.32(5) 8.09(5)	13(1) 18(1)	53.6	0.909
$Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.8}$	550	-0.7 (воздух)	3.8415(4)	3.8869(4)	11.699(1)	174.69(1)	3.00(5) 3.52(5)	1.83(5) 5.15(5)	6.52(5) 7.13(5)	12(1) 16(1)	78.0	0.120
$Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.95}$	550	0 (кислород)	3.8308(4)	3.8792(4)	11.680(1)	173.58(1)	5.30(5) 7.21(5)	4.59(5) 6.73(5)	7.51(5) 9.00(5)	17(1) 22(1)	89.2	0.170

* Данные приведены для двух интервалов температур 150–200 К (выше) и 200–250 К (ниже).

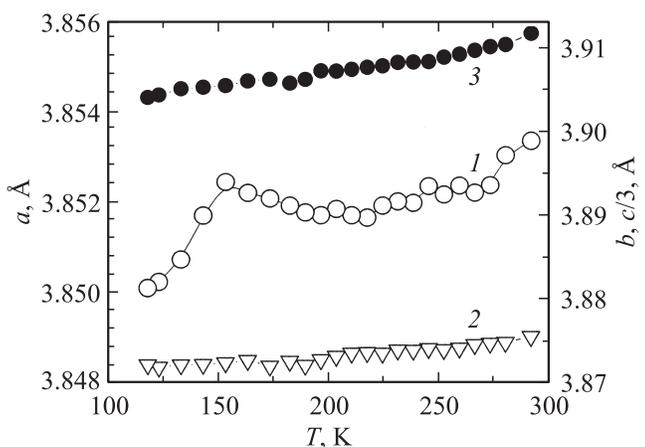


Рис. 2. Температурные зависимости параметров ячейки a (1), b (2) и $c/3$ (3) для образца $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.6}$.

при превышении оптимального уровня допирования параметр b начинает уменьшаться. Эти результаты согласуются с литературными данными [15,16].

Для составов без кальция на температурных зависимостях параметров ячейки с $y = 6.8$ наблюдается небольшой максимум зависимости $a(T)$ вблизи ~ 180 К и слабый максимум (или, скорее, перегиб) зависимости $c(T)$ вблизи ~ 220 К. Из всех исследованных только образец с $x = 0, y = 6.8$ демонстрирует слабый рост $a(T)$ и $c(T)$ ниже ~ 115 К; соответствующий этому отрицательный коэффициент теплового расширения отмечен в ряде работ для $YBCO-123$ [1,9,17] и $YBCO-124$ [17,18]. Состав с $y = 6.95$ имеет небольшой максимум $a(T)$ вблизи ~ 210 К. Среди составов с кальцием обращает на себя внимание образец с $y = 6.6$, для которого фиксируется заметный максимум $a(T)$ вблизи $T_1 \sim 160$ К, параметры

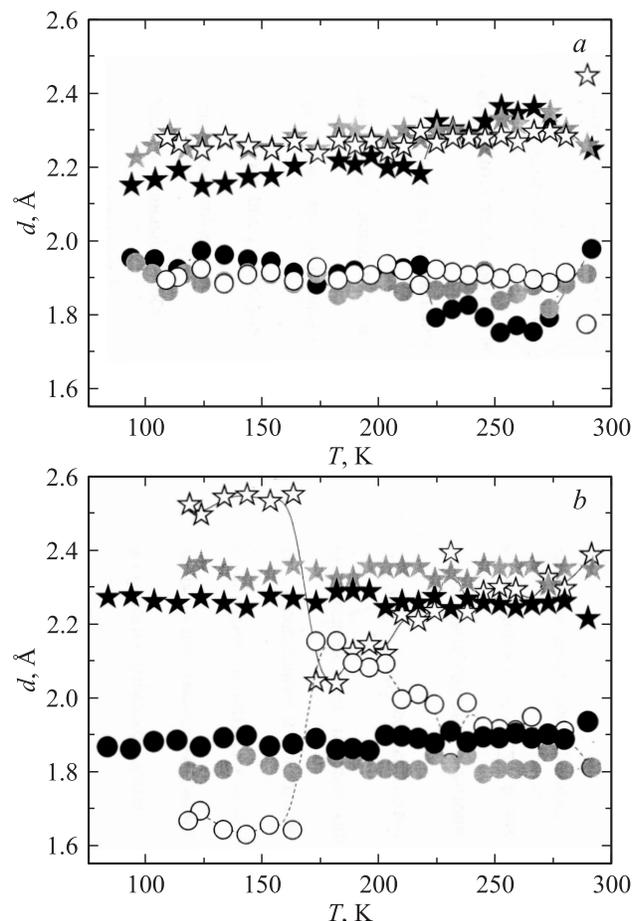


Рис. 3. Температурные зависимости длин связей для $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$: длина апикальной связи $d(Cu2-O4)$ (звездочки) и расстояние $d(O4-Cu1)$ (кружки). a — образцы с $x = 0$, b — с $x = 0.1$. Светлые символы соответствуют содержанию кислорода $y = 6.6$, серые — $y = 6.8$, черные — $y = 6.95$.

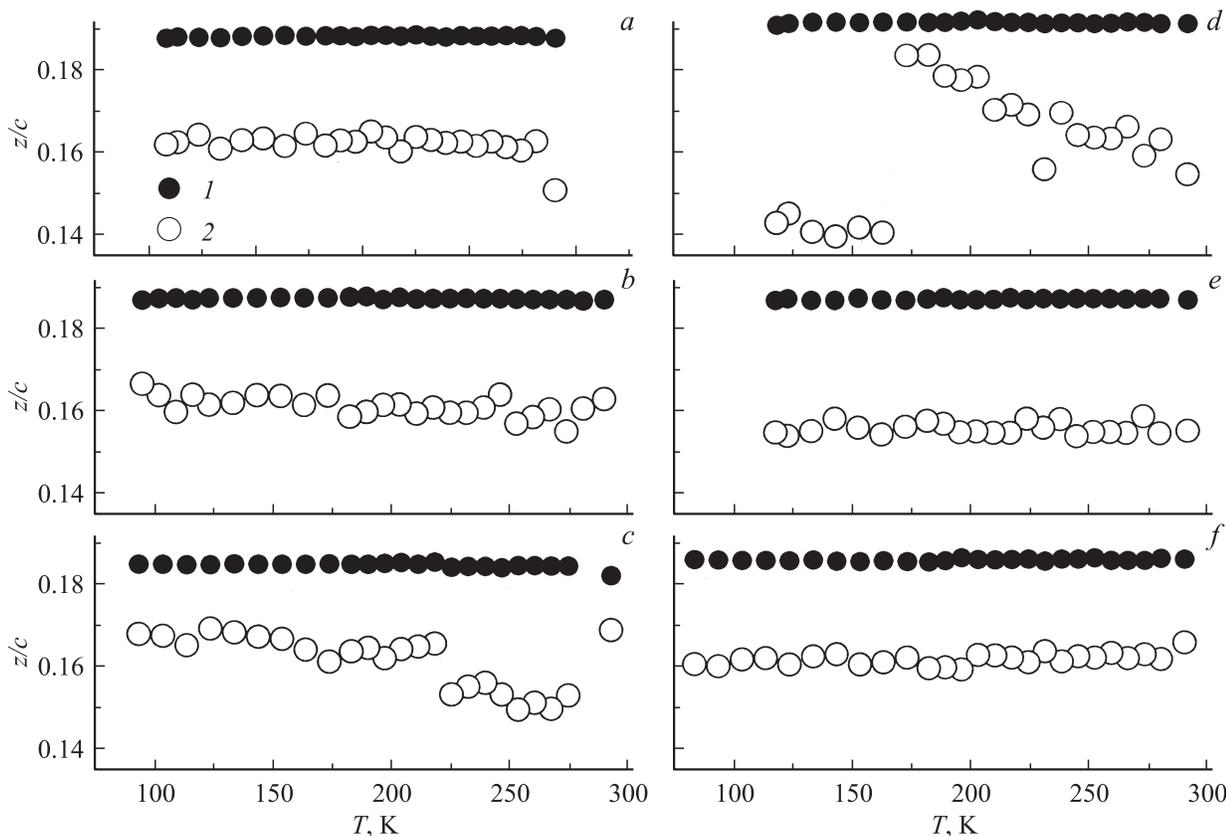


Рис. 4. Температурные зависимости координат атомов бария (1) и апикального кислорода (2). Содержание кислорода $y = 6.6$ (a,d), 6.8 (b,e) и 6.95 (c,f). a–c — образцы с содержанием кальция $x = 0$, d–e — с $x = 0.1$.

ячейки $b(T)$ и $c(T)$ при этом не имеют особенностей (рис. 2). Таким образом, замещение (Y,Ca) привело к резкому выявлению низкотемпературной аномалии в далеком от оптимального уровня допирования состоянии.

На рис. 3 приведены длины связей Cu2–O4 (апикальная связь, высота CuO₅-пирамиды) и Cu1–O4 (расстояние от апикального кислорода до „цепочечного“ атома меди). Рассмотрим сначала данные для составов без кальция (рис. 3,a). Можно видеть, что все кривые достаточно близки друг к другу при том, что параметр ячейки c для состава с $y = 6.95$ минимален. Кроме связей Cu2–O4 и Cu1–O4 в величину параметра ячейки c вносит вклад только толщина структурного фрагмента, заключенного между CuO₅-пирамидами, разделенными Y-прослойкой. Расчет методом полнопрофильного анализа показывает, что расстояние $d_z(\text{Cu2–Y})$ практически не зависит от температуры для всех образцов без кальция, для образца $y = 6.95$ оно значительно больше, чем для других составов, в то время как величина параметра c минимальна. Это возможно только благодаря тому, что в области температур $T > 225$ К для него минимальна длина $d(\text{O4–Cu1})$, а при более низких температурах минимальна апикальная связь $d(\text{Cu2–O4})$ (рис. 3,a). По данным расчета для всех образцов проекция $d_z(\text{Cu2–Y})$ практически не зависит от температуры (за исключением состава с $x = 0.1$,

$y = 6.6$, где изменение этой величины имеет место вблизи максимума зависимости $a(T)$, рис. 2). Поскольку при этом зависимость $c(T)$ не имеет заметных аномалий, все особенности, наблюдаемые на рис. 3, обусловлены поведением апикального кислорода. Охлаждение приводит к уменьшению длины апикальной связи и уменьшению разности z -координат атомов Ba и O4 (рис. 4,a–c). Эффект максимален для наиболее близкого к оптимально допированному состоянию образца с $y = 6.95$.

Рассмотрим данные для образцов с кальцием. Для составов с $y = 6.8$ и 6.95 длины связей $d(\text{Cu2–O4})$, $d(\text{O4–Cu1})$ и проекция $d_z(\text{Cu2–Y})$ практически не зависят от температуры (рис. 3,b). Так же как и для образцов с $x = 0$, для образца с максимальным содержанием кислорода апикальная связь является самой короткой ниже ~ 160 К. Обращает на себя внимание изменение всех длин связей образца с $y = 6.6$: ниже ~ 225 К резко уменьшается длина апикальной связи, которая затем резко возрастает и становится самой длинной по сравнению с другими составами ниже ~ 160 К. Поскольку это изменение сопровождается изменением длины связи O4–Cu1, логично предположить, что оно обусловлено сдвигом апикального атома кислорода, который действительно наблюдается (рис. 4). Несмотря на то что для состава с $x = 0.1$, $y = 6.6$ только один параметр ячейки a (рис. 2) показывает аномальное поведение

и только вблизи ~ 160 К, анализ данных рис. 3 и 4 позволяет выделить две температуры ~ 225 и ~ 160 К, в интервале между которыми длина апикальной связи имеет минимум. Нижняя граница этого интервала связана с резким ростом длины апикальной связи.

Полученные результаты подтверждают резкое изменение в температурной эволюции кристаллической структуры, вызванное замещением (Y, Ca), однако не дают информации о причине этого изменения. В работах [1,4,19] высказываются предположения о связи аномального поведения структуры с изменением состояния электронной подсистемы, на что указывают скачки теплоемкости [4,19] и небольшие особенности магнитных свойств [1,17,19]. В работе [19] на основе данных о проводимости и эффекте Холла для $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_6$ сделан вывод о том, что часть носителей заряда локализована на состояниях, относящихся не к CuO_2 -плоскостям, а к CuO -цепочкам. На основании данных ЭПР для монокристалла слабодопированного $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_6$ сделан вывод о том, что дырочные носители заряда локализованы в упорядоченную структуру [20]. Исследование слабодопированного состава $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_6$ в антиферромагнитной области методом квадрупольного ядерного резонанса [21] показало, что дырочные носители локализуются на кулоновском потенциале ионов Ca^{2+} в пределах области 4–6 периодов решетки. Таким образом, носители, вносимые при замещении (Y, Ca), локализованы [19–21] и, следовательно, влияют на межатомные взаимодействия сильнее, чем подвижные носители, вносимые с кислородом, что и приводит к усилению структурной аномалии вблизи ~ 160 К.

В таблице приведены рассчитанные в интервале температур 150–200 (верхняя строка) и 200–250 К (нижняя строка) коэффициенты теплового расширения $\alpha_X = (1/X)(dX/dT)$, где $X = a, b, c, V$ — параметры и объем ячейки. Для состава $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_{6.6}$ параметр α_a отрицателен в области температур 150–200 К. Для системы без кальция величины α_V минимальны для состава с $y = 6.95$, а с кальцием — для состава с $y = 6.8$. В обоих случаях это недодопированные составы, наиболее близкие к оптимально допированному состоянию.

4. Заключение

Исследована эволюция кристаллической структуры $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_6$ с разным содержанием кислорода 6.6, 6.8, 6.95 (которое оценивалось по литературным данным о зависимости параметров ячейки от содержания кислорода). Анализ кристаллической структуры показывает уменьшение длины апикальной связи и увеличение длины связи $Cu1-O4$ при $T < \sim 225$ К. Оба эти изменения обусловлены сдвигом апикального кислорода. Для системы без кальция наиболее заметный сдвиг апикального кислорода демонстрирует состав $YBa_2Cu_3O_{6.95}$, т. е. наиболее близкий к оптимальному уровню допирования.

Для системы с $x = 0.1$ сдвига апикального кислорода не наблюдается для составов с $y = 6.8$ и 6.95 , тогда как для состава с $y = 6.6$ этот сдвиг очень значителен. Для составов без добавки кальция температурный диапазон аномалий ~ 160 – 225 К практически не зависит от содержания кислорода. Для составов с добавкой кальция нижняя граница температурного диапазона аномалий сохраняется ~ 160 К, а верхняя сдвигается до ~ 250 К. Образцы с содержанием кислорода $y = 6.6$ – 6.8 для обеих систем (с $x = 0$ и 0.1) в области низких температур демонстрируют отрицательные значения коэффициентов теплового расширения. Резкое изменение характера температурной эволюции кристаллической структуры при замещении (Y, Ca) подтверждает, что носители заряда, возникающие при увеличении содержания кислорода и при (Y, Ca)-замещении, различны. Носители, вносимые при замещении (Y, Ca), локализованы [19–21] и, следовательно, влияют на межатомные взаимодействия сильнее, чем подвижные носители, вносимые с кислородом. Более того, локализованные носители должны иметь более сильную температурную зависимость подвижности, чем свободные. По-видимому, именно локализованный характер носителей заряда приводит к усилению низкотемпературной аномалии вблизи ~ 160 К.

Авторы выражают благодарность В.Я. Митрофанову за помощь в проведении магнитных измерений и интерпретации данных этих измерений.

Список литературы

- [1] S.G. Titova, J.T.S. Irvine. In: Perspectives of superconducting temperature increase in HTSC copper oxides / Ed. J.R. Tobin. Nova Sci. Publ., Inc., N. Y. (2008). P. 93.
- [2] С.Г. Титова, В.А. Фотиев, А.В. Пашенко, А.М. Бурханов, В.В. Гудков, И.В. Жевстовских, А.В. Ткач, В.В. Устинов. СФХТ **4**, 1010 (1991).
- [3] Sun Linhai, Wang Yening, Shen Huimin, Cheng Xiaohua. Phys. Rev. B **36**, 5114 (1988).
- [4] Wu Ting, K. Fossheim. Supercond. Sci. Technol. **6**, 827 (1993).
- [5] А.М. Балагуров, Р. Fisher, T.Yu. Kaganovich, E. Kaldis, J. Karpinski, V.G. Simkin, V.A. Trounov. Сообщ. Объедин. ин-та ядер. исслед. (Дубна) Е14-94-415 (1994).
- [6] В.Д. Нацик, П.П. Паль-Валь, И. Энгерт, Х.-Й. Кауфманн, К. Рудольф, В. Мату. ФНТ **16**, 293 (1990).
- [7] В.Д. Нацик, П.П. Паль-Валь, И. Энгерт. ФНТ **15**, 836 (1989).
- [8] А.М. Бурханов, В.В. Гудков, И.В. Жевстовских, А.В. Ткач, В.В. Устинов, В.Ф. Балакирев, С.Г. Титова, И.Ф. Кононюк, С.П. Толочко. СФХТ **5**, 1459 (1992).
- [9] Hoydoo You, U. Welp, Y. Fang. Phys. Rev. B **43**, 3660 (1991).
- [10] A.C. Larson, R.B. Von Dreele. GSAS-General Structure Analysis System. LANSCE. MS-H805. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos (1986). NM 87545.
- [11] J.D. Jorgensen, B.W. Veal, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree, H. Claus, W.K. Kwok. Phys. Rev. B **41**, 1863 (1990).

- [12] R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Krajewski, W.F. Peck, jr., L.W. Rupp. *Physica C* **165**, 419 (1990).
- [13] J.L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R.L. Hitterman, J.D. Jorgensen. *Phys. Rev. B* **51**, 12 911 (1995).
- [14] E. Nazarova, A. Zaleski, K. Buchkov. *Physica C* **470**, 421 (2010).
- [15] J. Röhler, P.W. Loeffen, K. Conder, E. Kaldis. *Physica C* **282–287**, 182 (1997).
- [16] Ruixing Liang, D.A. Bonn, W.N. Hardy. *Phys. Rev. B* **73**, 180 505(R) (2006).
- [17] С.Г. Титова, Т.И. Арбузова, В.Ф. Балакирев, О.М. Федорова, П.П. Паль-Валь, Л.Н. Паль-Валь. *ФНТ* **22**, 1226 (1996).
- [18] E. Kaldis, P. Fischer, A.W. Hewat, E.A. Hewat, J. Karpinski, S. Rusiecki. *Physica C* **159**, 668 (1989).
- [19] H. Schwer, J. Karpinski, E. Kaldis. *Physica C* **235–240**, 801 (1994).
- [20] A. Janossy, T. Feher, A. Erb. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 177 001 (2003).
- [21] A.V. Savinkov, A.V. Dooglav, H. Alloul, P. Mendels, J. Bobroff, G. Collin, N. Blanchard. *Phys. Rev. B* **79**, 014 513 (2009).