

EFEITOS DA ADIÇÃO DE PRATA EM SUPERCONDUTORES $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

THE EFFECTS OF THE ADDITION OF SILVER TO $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ SUPERCONDUCTORS

Paula Azambuja¹, Pedro Rodrigues Junior^{1*}, Juliana Sens Nunes²

^{1*} Autor para contato: Universidade Estadual de Ponta Grossa-UEPG,
Departamento de Física, Campus em Uvaranas, Ponta Grossa, PR, Brasil;
(42) 3220-3044; e-mail: prjunior@uepg.br

² Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR, Departamento de Física,
São Carlos, SP

Recebido para publicação em 09/03/2006

Aceito para publicação em 20/09/2006

RESUMO

A introdução da prata no sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ é conhecida pelo efeito de melhorar diferentes propriedades destes sistemas sem deteriorar suas propriedades supercondutoras. A formação dos compósitos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{Ag}$ apresenta diversas vantagens. A prata aumenta as condutividades térmica e elétrica, preenche as regiões entre os grãos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ melhorando o contato entre os mesmos, preenche, também, as microtrincas, o que aumenta a plasticidade do material e a sua resistência à formação e propagação de trincas. A prata pode ser introduzida por modos diferentes no sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$: misturando-a com prata metálica, misturando-a com Ag_2O , e por métodos de deposição eletroquímica. Os primeiros dois métodos resultam em uma distribuição aleatória da prata na matriz de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. O último método resulta em uma distribuição uniforme da prata nas superfícies dos grãos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, porém o seu processamento é relativamente complicado. Neste trabalho, é discutida a influência do método de preparação do compósito $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{Ag}$, com até 30% de prata em peso, nas propriedades elétricas e microestruturais.

Palavras-chave: YBaCuO-Ag compósitos; microestrutura; Ag adição

ABSTRACT

The introduction of silver in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ systems is known to improve their various properties, since it does not deteriorate their superconductive properties. The formation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{Ag}$ composites has shown numerous advantages. Silver increases their thermal and electrical conductivity. It fills in the

spaces between the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ grains and builds bridges between cracks. It also increases the plasticity of the samples and their resistance to the formation and propagation of cracks. All the above properties are important from the point of view of technological applications. Silver can be introduced into the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ system in different ways: by mixing it with metallic silver, by mixing it with Ag_2O and by electromechanical methods. The first two methods result in a random non-uniform distribution of silver in the composite. The last method is preferred, as it results in a non-random distribution of silver on the grain surfaces. However, the preparation procedure is complicated and special equipment is required for this method. In this work we report the influence of the preparation method on the electrical conductivity and the microstructure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{Ag}$ composites containing up to 30 wt% Ag.

Key words: Ag-YBCO composites, Ag addition, microstructure

1. Introdução

Após a descoberta da supercondutividade de alta temperatura crítica (Bednorz *et al.*, 1986), uma diversidade de novos materiais supercondutores foi desenvolvida e intensamente estudada. Entretanto, do ponto de vista de aplicações tecnológicas os sistemas baseados no Y e no Bi são os mais significativos. Por outro lado, muitas de suas propriedades físicas, químicas e mecânicas necessitam serem melhoradas para viabilizar suas aplicações tecnológicas.

Para o sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) muitas das suas deficiências podem ser minimizadas pela adição de prata ao composto (Hanic *et al.*, 2001; J. Jung *et al.*, 1990). Diversos autores (J. J. Lin *et al.*, 1990; J. Joo *et al.*, 1998; E. Mendonza *et al.*, 2001) relatam que a adição de Ag nestes sistemas apresenta inúmeras vantagens, tais como; não há deterioração das suas propriedades supercondutoras, o sistema torna-se mais estável em relação à degradação devido a influências atmosféricas, melhora a condutividade térmica, a condutividade elétrica cresce sensivelmente e há sensível melhora das propriedades mecânicas. Há, também, outros autores (D. Lee *et al.*, 1990; M. J. Wang *et al.*, 1991) que contestam estas observações. Portanto, os trabalhos sobre os efeitos da adição da prata no sistema YBCO apresentam conclusões contraditórias. Alguns autores concordam que a presença da prata melhora as ligações intergrãos, porém a presença de prata na matriz YBCO é questionada. Alguns autores

(De U *et al.*, 1991; Deslandes F. *et al.*, 1989) afirmam que a prata não se difunde dentro dos grãos, enquanto outros autores (Taylor C. R. *et al.*, 1992; Zhang Ch *et al.*, 1995) afirmam que a prata exibe certa solubilidade na matriz podendo substituir os átomos de cobre (Cu) no composto YBCO. Em síntese, a adição da prata ao sistema YBCO pode desempenhar um papel positivo ou negativo na melhora das propriedades deste sistema dependendo da quantidade de prata adicionada e das condições de preparo das amostras. Devido a estas contradições o processamento de amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{Ag}$ (YBCO/Ag) e a análise dos efeitos da adição da prata no composto continua sendo objeto de muitos estudos. Todas as propriedades anteriormente citadas são importantes do ponto de vista das aplicações tecnológicas.

A prata pode ser adicionada ao sistema YBCO por diferentes processos, tais como: misturando o composto com prata metálica (T. Petrisor *et al.*, 1995); misturando o composto com óxido de prata (Ag_2O) (B. Ropers *et al.*, 1992) e por processos eletroquímicos (P. Rodrigues Jr *et al.*, 1993). Os dois primeiros processos resultam em uma distribuição não uniforme da prata na matriz. O terceiro processo resulta em uma distribuição homogênea da prata na superfície dos grãos. Entretanto este processo é mais complicado de ser realizado que os outros dois processos exigindo equipamentos e procedimentos específicos.

Neste trabalho, discute-se a influência do método de preparação do composto YBCO/Ag nas pro-

priedades elétricas e microestruturais. Dois lotes de amostras foram preparados pelo processo convencional de reação de estado sólido. No primeiro lote, o óxido de prata (Ag_2O) foi adicionado ao composto YBCO previamente preparado. No segundo lote as amostras foram preparadas a partir da mistura dos óxidos precursores (Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO e Ag_2O). Nos dois lotes as quantidades de Ag_2O adicionadas foram de 10, 20, e 30% em peso. Com os dois lotes de amostras foram realizadas observações da microestrutura com auxílio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de resistividade elétrica em função da temperatura.

2. Experimental

As amostras de YBCO/Ag, foram processadas pelo método convencional de reação de estado sólido. A adição da prata ao sistema YBCO foi feita seguindo duas rotinas distintas, as quais foram identificadas como pertencentes ao lote 1 (L1) ou ao lote 2 (L2). Em L1 o Ag_2O foi adicionado ao composto YBCO previamente preparado; enquanto que em L2, o Ag_2O foi misturado aos óxidos precursores do sistema YBCO antes da preparação do mesmo. Em ambas as rotinas as quantidades de Ag_2O adicionadas foram de 10, 20, e 30% em peso, calculadas sobre a massa da amostra. A caracterização microestrutural das amostras foi feita com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (Philips – FEG XL30), onde foi utilizado um feixe de elétrons com energia de 15keV e aumento de 1500x. Para a realização da microscopia, as amostras foram inicialmente submetidas a um processo de polimento. O preparo das amostras consiste em um polimento com lixa a base d'água seguido de outro polimento com pasta de diamante.

As medidas da resistividade elétrica em função da temperatura foram realizadas utilizando-se a técnica de quatro pontas. As amostras que foram submetidas às medidas de resistividade elétrica passaram por uma etapa complementar de preparação. Nesta etapa as amostras foram cortadas na forma retangular e sobre suas superfícies foram depositados contatos elétricos. Os contatos elétricos consistem em quatro tiras

de prata cuja finalidade é a de minimizar a resistividade de contato da amostra. Sobre os contatos são fixados, com cola prata, 4 fios de cobre, dois para permitir a passagem de corrente elétrica e outros dois para medir a diferença de potencial. Estas medidas foram realizadas com um resistômetro diferencial o qual permite operar entre 76 K e 300 K, com um alto grau de precisão (0,01 °C em temperatura, 10^{-5} em Volts e correntes de 1 a 150 mA).

3. Resultados e discussão

3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

Com o objetivo de avaliar a distribuição da prata na matriz de YBCO, foram realizadas observações da microestrutura das amostras com auxílio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). É possível a partir das imagens apresentadas, na Figura 1, observar como ocorre a distribuição da prata na matriz supercondutora. As imagens mostram que a distribuição da prata na matriz YBCO não ocorre de forma homogênea, entretanto apresenta uma tendência a se depositar nas regiões entre os grãos, constatação esta que vem corroborar com os resultados de transporte eletrônico. Este comportamento é relatado por outros autores (C. Nguyen-van-Huong *et al.*, 1997; G. Plesch *et al.*, 2001). Diferenças entre as amostras do lote L1 e do lote L2 também devem ser consideradas. Nas amostras L2 a distribuição da prata na matriz YBCO é mais homogênea em relação às amostras L1. Esta diferença pode ser explicada considerando que no processamento das amostras L2 o Ag_2O foi adicionado desde o início do processamento da fase Y123, o que possibilitou uma melhor distribuição da prata entre os grãos da matriz YBCO. Amostras de um mesmo lote, porém com diferentes concentrações de prata, apresentam diferenças em tamanho de grãos e na distribuição da prata na matriz YBCO. Entretanto, as amostras com 20% em peso de Ag_2O , tanto L1 como L2, apresentam tamanho de grãos menores, relativamente às demais concentrações de prata, sendo esta característica mais acentuada em L2. Estas diferenças podem ajudar a compreender as diferenças existentes entre as curvas de resistividade de um mesmo lote de amostras.

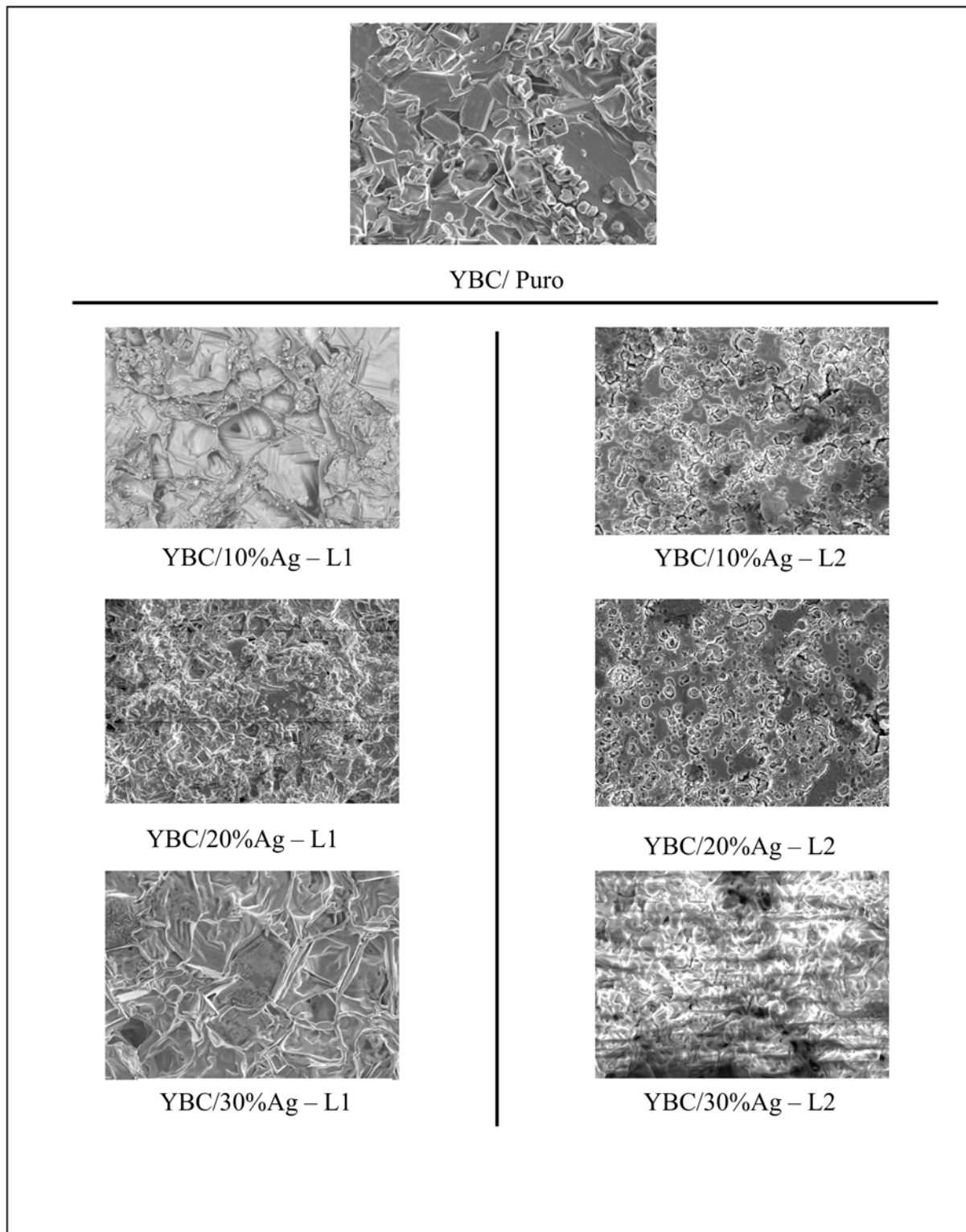


Figura 1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (aumento 1000X).

3.2 - Medidas de Resistividade Elétrica

Na Figura 2 está mostrado o comportamento da transição resistiva para a amostra YBCO/puro submetida a diferentes intensidades de corrente. É possível observar nestas curvas que, com o aumento da corrente aplicada a temperatura de transição (T_c) é pouco alterada, entretanto a temperatura de resistência nula (T_{c0}) é sensivelmente alterada, passando para valores mais baixos e a cauda da curva de resistividade torna-se mais longa. Este é um comportamento típico de sistemas que apresentam ligações fracas entre os grãos supercondutores.

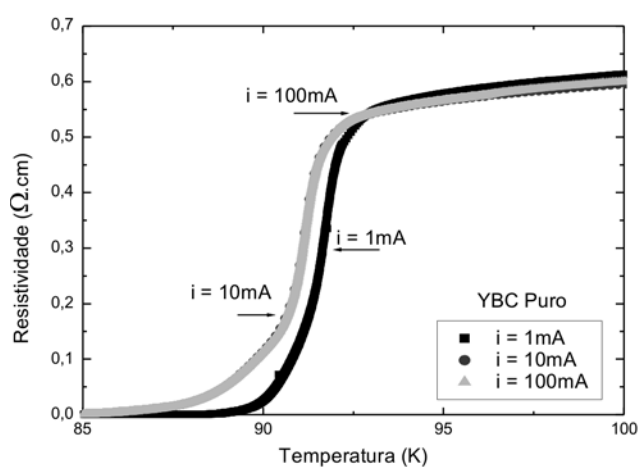


Figura 2 - Medida da resistividade elétrica em função da temperatura para o sistema YBCO/puro.

Na Figura 3 está mostrado o comportamento da curva de resistividade em função da temperatura para as amostras L1, com diferentes concentrações de Ag_2O . As correntes aplicadas foram 10, 100 e 150 mA. Observa-se que, para uma mesma concentração de prata, as curvas de resistividade tiveram poucas alterações em função da corrente aplicada. A temperatura de transição (T_c) não foi afetada assim como a temperatura de resistência nula (T_{c0}) também não foi afetada. O que se observa são diferenças de comportamento nas curvas de resistividade para as diferentes concentrações de Ag_2O . Para a amostra com 20% de Ag_2O o efeito de corrente é sensivelmente acentuado para a corrente aplicada de 150 mA. Entretanto considerando a magnitude do efeito, é possível atribuir este efeito a gradientes térmicos.

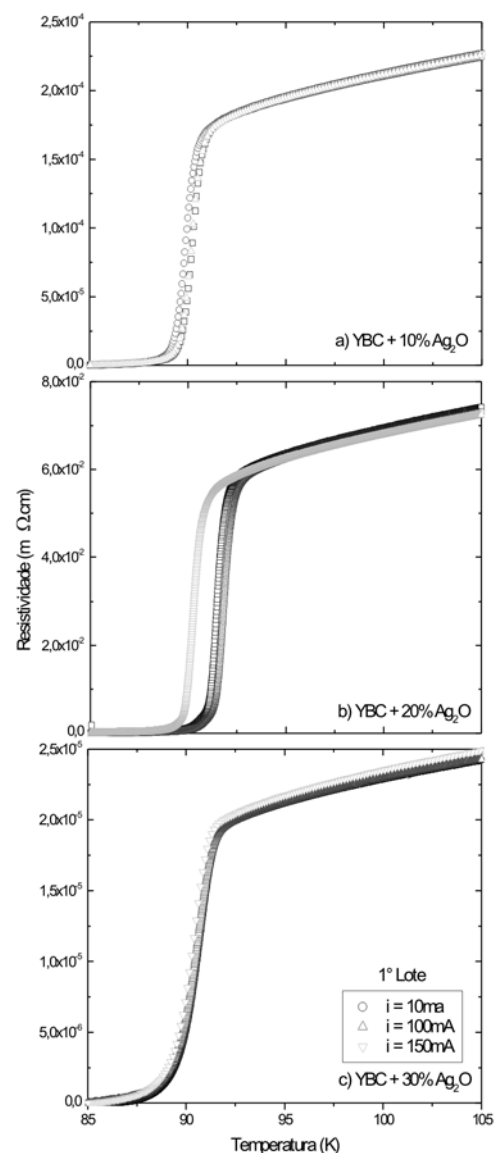


Figura 3 - Medida da resistividade elétrica em função da temperatura para o lote de amostras L1.

Na Figura 4 estão mostradas as curvas de resistividade em função da temperatura para as amostras L2. As correntes aplicadas são as mesmas aplicadas nas amostras L1. Observa-se que o comportamento da resistividade em função da temperatura, para uma mesma concentração de prata, é sujeito a pequenas alterações em função da corrente aplicada. Este comportamento é muito semelhante ao comportamento apresentado pelas amostras L1. Na tabela 1 são apresentados os valores da temperatura crítica (T_c) e os valores da temperatura de resistência nula (T_{c0}),

para o YBC/puro, L1 e L2, para intensidades de corrente de 10 e 100 mA. Comparando os valores tabe-

lados é possível avaliar os efeitos de corrente sobre as amostras com diferentes concentrações de prata.

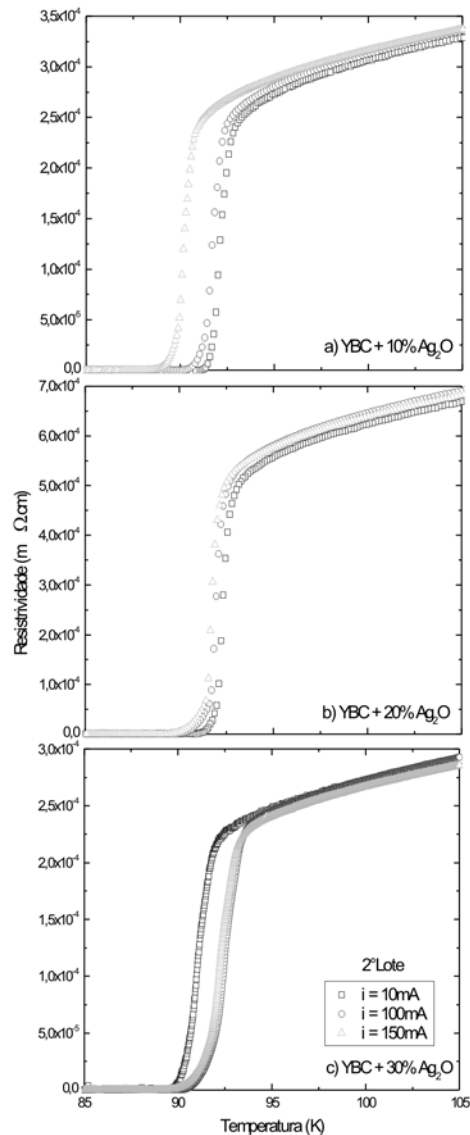


Figura 4 - Medida da resistividade elétrica em função da temperatura para o lote de amostras L2.

Tabela 1 - Valores da temperatura crítica (T_c) e da temperatura de resistividade nula (T_{c0}) para amostra pura e para os lotes L1 e L2.

		$i = 10 \text{ mA}$	$i = 10 \text{ mA}$	$i = 100 \text{ mA}$	$i = 100 \text{ mA}$
		$T_c \text{ (K)}$	$T_{c0} \text{ (K)}$	$T_c \text{ (K)}$	$T_{c0} \text{ (K)}$
YBC Puro		91,5	88,0	91,5	83,0
Lote 1	10% Ag	91,0	87,0	91,0	87,5
	20% Ag	91,5	88,0	91,5	86,0
	30% Ag	91,0	88,0	91,0	87,0
Lote 2	10% Ag	91,5	90,5	91,5	90,5
	20% Ag	92,0	91,0	91,5	90,5
	30% Ag	91,5	90,5	91,5	90,0

Os valores apresentados na tabela 1 mostram que para as correntes de 10 mA e 100 mA os valores de T_c praticamente não são alterados para todas as amostras consideradas. Por outro lado os valores de T_{c0} para a amostra pura, são sujeitos à variações consideráveis. Comparando os valores de T_{c0} para as diferentes concentrações de Ag_2O nas amostras dos lotes L1 e L2 observa-se que não há diferenças consideráveis em função da corrente aplicada, entretanto as amostras do lote L2 se mostraram menos sensíveis aos efeitos de corrente.

Comparando as Figuras 2, 3 e 4 é possível observar que as amostras dopadas com prata são menos sensíveis aos efeitos da corrente elétrica aplicada. Este comportamento é um indicativo de que a prata, efetivamente, melhora o acoplamento entre os grãos supercondutores e desta forma reduz as ligações fracas entre os mesmos. A adição da prata ao sistema YBCO melhora o comportamento supercondutor; a transição resistiva torna-se mais estreita, o que é um indicativo que a prata se depositou na região entre os grãos supercondutores. Este comportamento é relatado por diversos autores (G. Plesch *et al.*, 2001; H. Salamati *et al.*, 2001; C.Hanois *et al.*, 2002; E.Mogilko *et al.*, 1997). Por outro lado, o método utilizado no processamento das amostras não permite um controle sobre a distribuição da prata na matriz de YBCO, o que resulta em uma distribuição aleatória da prata sobre as superfícies dos grãos.

Na Figura 5 estão mostradas as curvas de resistividade elétrica para as amostras YBCO/puro, L1 e L2, com diferentes concentrações de prata e intensidade da corrente aplicada de 100 mA. Comparando estas curvas se observa que a adição da prata reduz a resistividade no estado normal para todas as concentrações de prata.

Comparando as curvas da Figura 5 é possível observar que o intervalo de temperatura no qual ocorrem as transições resistivas nas amostras YBCO/Ag são mais estreitos que o correspondente intervalo para a amostra YBCO/puro. Nos sistemas supercondutores cerâmicos, em especial nos policristalinos nos quais os grãos supercondutores são fracamente acoplados, a transição resistiva apresenta dependência com a intensidade da corrente aplicada. O aumento da intensidade da corrente elétrica aplicada provoca um alargamento na transição resistiva acentuando o caráter de

uma transição resistiva em dois estágios. Estes efeitos são maiores nas regiões de baixa temperatura onde as ligações fracas entre os grãos supercondutores são quebradas pela corrente elétrica e, desta forma baixando a temperatura necessária para o estabelecimento do estado supercondutor em todo o volume da amostra (P. Rodrigues Jr *et al.*, 1993; P. Pureur *et al.*, 1988).

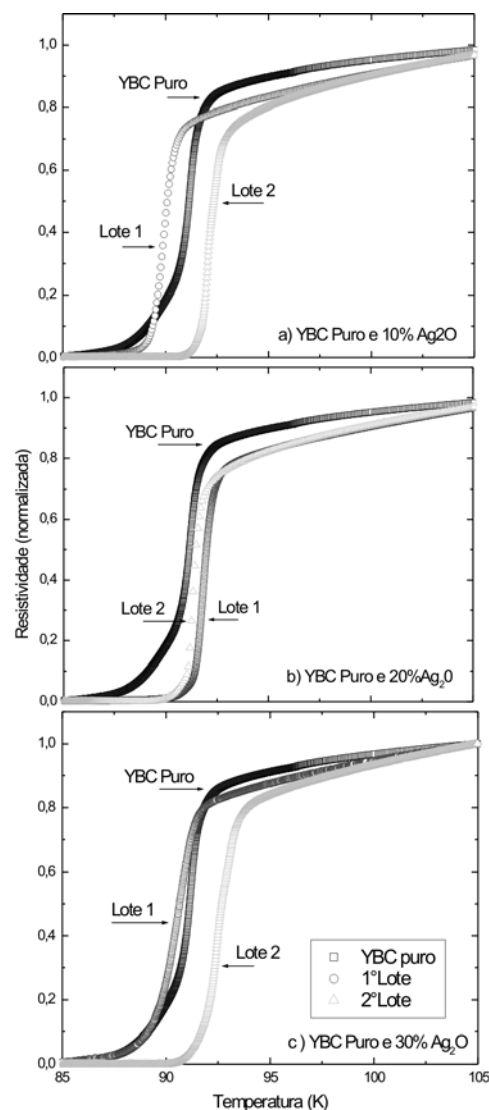


Figura 5 - Medidas da resistividade elétrica em função da temperatura YBC/puro e lotes L1 e L2 ($i=100\text{mA}$).

Na Figura 6 estão mostradas as curvas de resistividade elétrica em função da temperatura e da derivada da resistividade elétrica em função da temperatura (dr/dT) para as amostras YBCO/puro e L2 dopada com 20% de Ag_2O . Nesta figura é possível

observar com maiores detalhes o efeito da corrente elétrica aplicada na transição resistiva. A temperatura de transição (T_c) não é afetada pela adição da prata, entretanto a temperatura de resistência nula (T_{c0}) é significativamente afetada.

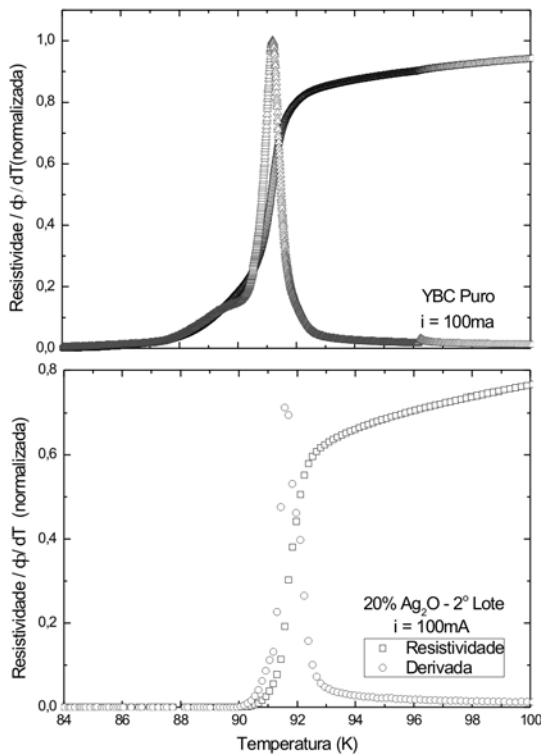


Figura 6 - Medidas de resistividade elétrica e a derivada da resistividade em função da temperatura – YBCO/puro e YBC/20% - L2.

Medidas de resistividade elétrica no YBCO mostram que a transição de fase normal-supercondutora ocorre em duas etapas (P. Pureur *et al.*, 1988; K. Semba *et al.*, 1991). Na curva dr/dT , nas proximidades da transição supercondutora, observa-se uma estrutura constituída por dois picos. Dentro deste modelo de transição supercondutora, o primeiro pico, em temperatura mais elevada, revela a transição supercondutora dentro dos grãos, e o segundo pico registra o estabelecimento de um estado supercondutor com coerência de longo alcance, obtido pela ativação das ligações fracas entre os grãos supercondutores.

Estes resultados mostraram que a adição da prata ao sistema YBCO tendeu a suprimir este caráter da transição em duas etapas. Isto ocorreu porque a prata se distribuiu nas regiões entre os grãos supercondutores

eliminando, parcialmente, as ligações fracas.

Conclusões

Amostras policristalinas de YBCO foram processadas por reação de estado sólido, contendo diferentes concentrações de Ag_2O . A adição do Ag_2O às amostras foi feita por dois processos distintos. No primeiro processo o Ag_2O foi adicionado ao composto YBCO previamente preparado; no segundo processo o Ag_2O foi misturado com os óxidos precursores do composto, o qual foi então processado. Análises da distribuição da prata na matriz YBCO foram feitas a partir das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Observou-se que a distribuição da prata não ocorreu de maneira uniforme na matriz de YBCO, porém a prata tendeu a se depositar entre os grãos o que favoreceu a redução das ligações fracas. Nas amostras L2 a prata se distribuiu de forma mais homogênea na matriz YBCO. Por outro lado, as amostras L1 e L2 contendo 20% de Ag_2O apresentaram tamanho de grãos menores, relativamente às demais concentrações de prata, sendo esta característica mais acentuada em L2.

As medidas de resistividade elétrica em função da temperatura demonstraram que a adição da prata ao composto YBCO; reduziu a resistividade do composto na fase normal; melhorou o acoplamento entre os grãos com isto minimizando os efeitos das ligações fracas o que é evidenciado pela redução da temperatura de resistência nula (T_{c0}) e não provocou alterações significativas na temperatura crítica (T_c).

Os valores determinados de T_c e T_{c0} para o lote L2 demonstram a melhor qualidade destas amostras, ou seja, a rota seguida no processamento das amostras do lote L2 se mostrou mais eficiente relativamente a rota empregada no processamento das amostras do lote L1.

REFERÊNCIAS

1. BEDNORZ J. G., MULLER, K.A., **Possible High Tc Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System**, Phys. B – Condensed Matter 64, 189-193, 1986.
2. F. HANIC, A. CIGÁN, S. BUCHTA, J. MANKA, V. ZRUBEC, **Identification of single-domain structures in the system YBaCuO-Ag by magnetization measurements**, Measurement Science Review, 1(2001)49.

3. J. JUNG, M.A.K. MOHAMED, S.C. CHANG, J.P. FRANCK, **Flux motion, proximity effect, and critical current density in YBaCuO/silver composites**, Phys. Rev B 42 (1990)6181.
4. J.J. LIN, TENG-MING CHEN, Y.F. CHEN, **Structural and superconducting properties of YBa(Cu_{1-x}Ag_x)O with x≤0,20** Solid State Commun. 76(1990)1285.
5. J. JOO, J.G. KIM, W. NAH, **Improvement of mechanical properties of YBCO/Ag composites superconductors made by mixing with metallic Ag powder and AgNO₃ solution**, Supercond. Sci. Technol. 11(1998)1285.
6. E. MENDONZA, T. PUIG, E. VARESI, A. E. CARRILLO, J. PLAIN, X. OBRADORS, **Critical current enhancement in YBCO-Ag melt-textured composites: influence of microcrack density** Physica C 334 (2001)7.
7. D. LEE, K. SALAMA, **Enhancements in current density and mechanical properties of YBaCuO/Ag composites**, Japan J Appl. Phys. 29 (1990) L2017.
8. M. J. WANG, D. C. LING, J. L. LIN, M. K. WU, C. C. CHI, **Transport and magnetic study of YBaCuO/Ag composites**, Physica C 185-9(1991)2417.
9. DE U, NATARAJAN S., SEIBT E. W., Physica C 183, **Characterization of pure YBCO and its silver added ceramic composites by Auger electron spectroscopy**, (1991) 83.
10. DESLANDES F., RAVEAU B., DUBOTS P., LEGAT D., **Research of the effective role of silver additions to YBaCuO**, Solid State Commun. 71 (1989) 407.
11. TAYLOR C. R, GREAVES C., **The synthesis and structural characterization of Ag-doped YBaCuO**, Physica C 235-40(1992)853.
12. ZHANG CH, KULPA A, CHAKLADER A. C. D., **Silver solubility in YBaCuO**, Physica C 252(1995)67.
13. T. PETRISOR, A. GIURGIU, L. CIONTEA, **Magnetic field dependence of critical current in YBCO/Ag system** Appl. Supercond. 1(1993)1219.
14. B. ROPERS, F. CARMONA, S. FLANDROISS, **Phenomenological approach to the resistive transition of YBaCuO-Ag superconducting random composites**, Physica C 204(1992) 71.
15. P. RODRIGUES JR., L. GHIVELDER, P. PUREUR, S, REICH, **Resistive transition and fluctuation conductivity in YBaCuO-Ag composites**, Physica C 211 (1993) 13.
16. C. NGUYEN-VAN-HUONG, E CRAMPIAN, J. Y. LAVAL and A. DUBON., **Incorporation of Silver in DyBaCuO ceramics correlation between superconducting properties and microstructure**. Supercond. Sci. Technol. 10 (1997) 85.
17. G PLESCH, I. VAN DRIESSCHE, A. CIGAN, J. MANKA, S. HOSTE, J. KLIMENT, **Influence of synthetic processing on the magnetic properties of superconducting YBaCuO/Ag composites**, Measurement Science Review 1 (2001)33.
18. H. SALAMATI, A. A. BABAEI-BROJENY and M. SAFA., **Investigation of weak links and the role of silver addition on YBCO superconductors**, Supercond. Sci. Technol 14 (2001) 816.
19. C. HARNOIS., **Attempts and success in texturing large single domains of cerium and silver doped YBa₂Cu₃O_y**, Supercond. Sci. Technol. 15 (2002) 864.
20. E. MOGILKO and Y. SCHLESINGER., **The AgNO₃ route to the YBCO/Ag composite: structural and electrical properties**, Supercond. Sci. Technol. 10 (1997) 134.
21. P. PUREUR., J. SCHAF., J. V. KUNZLEER. 1988, in **“Progress in High Temperature Superconductivity”**, vol.9, eds. R. Nicolosi, R.A. Barrio, O.F. de Lima e R. Escudero, World Scientific, Singapore, pág.137.
22. SEMBA, K., ISHII, T., MATSUDA, A., **Absence of the Zeeman effect on the Maki-Thompson fluctuation in magnetoresistance of YBaCuO single crystals**, Phys. Rev. Lett., 67(1991)769.