

Étude du comportement thermique et de la chaleur spécifique du tétrahydrurobéryllate de dilithium Li_2BeH_4

S. Contreras^a, R. Lucas^b, J.M. Létoffé^c, J.P. Bastide^{c,*}, A. Bouamrane^c, M. Diot^c, P. Claudy^c

^a Service E.M.N., D.A.M. Valduc, Commissariat à l'Énergie Atomique, 21120 Is-sur-Tille, France

^b I.P.S.N., Commissariat à l'Énergie Atomique, 92260, Fontenay-aux-Roses, France

^c Laboratoire de Thermodynamique Appliquée, U.P.R.E.S. A CNRS 5079, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon-20,
av. A. Einstein, 69621 Villeurbanne cedex, France

Received 18 July 1997; received in revised form 4 December 1997; accepted 5 December 1997

Abstract

The thermal behavior of dilithium-tetrahydridoberyllate Li_2BeH_4 has been studied up to 825 K by simultaneous DSC-TGA measurements. A solid–solid transition between the hexagonal phenakite form (Be_2SiO_4) previously described and a possible high-temperature cubic form (Li_2SO_4 -HT) occurs at 536 ± 2 K. In addition the thermal decomposition has been characterized by measuring the mass of gas released during heating up to 1075 K. Two distinct steps in the temperature ranges 545–575 K and 905–935 K indicate a total loss of two moles of hydrogen per mole of hydride. The variation of specific heat against temperature has been measured in the 180–420 K range by differential microcalorimetry. A weak but reproducible and reversible anomaly can be detected in the 320–350 K range. This anomaly is marked by a change in the slope of the C_p vs. T curve. The change in the slope clearly corresponds to a maximum in the vicinity of 340 K on the C_p/T vs T representation. This thermodynamic behavior could be interpreted as a superconductivity criterion when correlated with magnetic irreversibilities previously observed for the same compound. Thus, LiBe_2H_4 could appear like a type-II superconductor with a critical temperature $T_c = (340 \pm 10)$ K. However this remarkable potential property requires resistivity measurements to be definitely established. © 1998 Elsevier Science B.V.

Keywords: DSC; Hydride; Lithium beryllium; Specific heat; Superconductivity; TGA

Résumé

Le comportement thermique du tétrahydrurobéryllate de dilithium Li_2BeH_4 a été caractérisé jusqu'à 825 K par analyses calorimétrique différentielle et thermogravimétrie couplées. Une transition polymorphique entre la variété hexagonale de type phénacite (Be_2SiO_4) déjà décrite et une variété probablement cubique de type Li_2SO_4 – haute température a été mise en évidence à 536 ± 2 K. La décomposition thermique a été caractérisée par la mesure de la quantité de gaz dégagé lors d'un chauffage jusqu'à 1075 K. Elle est marquée par le départ de deux moles d'hydrogène par mole d'hydrure en deux étapes nettement distinctes, respectivement vers 545–575 K et 905–935 K. Les variations de la chaleur spécifique en fonction de la température ont été mesurées par microcalorimétrie différentielle entre 180 et 420 K. Une anomalie de faible amplitude mais reproductible et réversible, a été décelée entre 320 et 350 K. Elle se signale par un changement de pente sur la courbe $C_p = f(T)$ et par un maximum vers 340 K sur la courbe $C_p/T = f(T)$. En corrélant ce résultat aux irréversibilités observées lors d'une étude des propriétés magnétiques sur ce même hydrure, on serait tenté d'interpréter le comportement de Li_2BeH_4 comme celui d'un supraconducteur de type II, qui posséderait une température critique $T_c = (340 \pm 10)$ K. Seul le critère de résistivité pourrait apporter une preuve indiscutable à cette étonnante propriété potentielle.

Mots-Clés: ACD, Hydrure, Lithium béryllium, Chaleur spécifique, Supraconductivité, ATG

*Corresponding author. Fax: 00 33 472 438 962; e-mail: Ita@insa.insa-lyon.fr

1. Introduction

Le tétrahydroberyllate de dilithium Li_2BeH_4 a été décrit pour la première fois en 1968 par Bell et Coates [1] lors de tentatives de préparation de composés $\text{Li}_n\text{BeH}_{2+n}$ par voie organo-minérale. Depuis cette date, d'autres auteurs ont essayé avec plus ou moins de succès d'obtenir à nouveau ces hydrures et/ou de les caractériser. Parallèlement, ils ont fait l'objet de travaux théoriques aboutissant, pour certains, à des propriétés extraordinaires comme des masses volumiques élevées ou la supraconductivité à haute température. Cette littérature est discutée en détail par ailleurs [2,3]. Indépendamment de la grande toxicité du béryllium et de ses dérivés qui implique des précautions drastiques lors des manipulations, le tétrahydroberyllate de dilithium Li_2BeH_4 est un composé très hygroscopique qui reste difficile à obtenir avec une pureté satisfaisante [1,4]. Les tentatives faites par deux d'entre-nous en vue d'améliorer sa synthèse par voie organo-minérale [3,5], ont abouti à un produit dont la pureté en poids est $\geq 80\%$. Les principales impuretés qui accompagnent Li_2BeH_4 sont des alcoolates ROLi ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) provenant d'une oxydation inévitable malgré le travail en boîte à gants sous gaz inerte sec et désoxygéné, et, en moindre proportion, des sous-produits réactionnels (LiCl , Al , organométalliques).

Le présent travail concerne un complément à l'étude des propriétés de Li_2BeH_4 par analyses thermique et calorimétrique. Son objectif est double: d'une part, caractériser un éventuel polymorphisme, la fusion et/ou la décomposition et d'autre part, si possible, apporter des informations complémentaires aux résultats surprenants rapportés dans un précédent article [5]. En effet, une étude des propriétés magnétiques en fonction de la température et sous des champs allant jusqu'à 1 Tesla à révélé un état métallique et des irréversibilités qui peuvent faire penser à un comportement supraconducteur de type II, avec une température critique de l'ordre de 350 K. Cependant, les caractéristiques physicochimiques du produit étudié: état pulvérulent dû à son mode de préparation, grande hygroscopicité, température de décomposition assez basse (*voir plus loin*), ne sont absolument pas favorables à la mise en forme d'échantillons appropriés à des mesures significatives de résistivité. La recherche d'éventuelles anomalies de chaleur spécifique nous est alors apparu, tout au moins dans un

premier temps, comme un meilleur test et ce sont les résultats d'une telle étude, effectuée sur des échantillons identiques à ceux utilisés pour les mesures magnétiques [5], qui sont reportés ici à la suite de la caractérisation du comportement thermique.

2. Partie expérimentale

La préparation et les analyses chimique et radio-cristallographiques de Li_2BeH_4 sont reportées par ailleurs [3,5].

Le comportement thermique a été appréhendé sous plusieurs aspects. Les mesures enthalpiques et gravimétriques ont été effectuées à l'aide d'un ensemble d'analyses calorimétrique différentielle (ACD) et thermogravimétrique (ATG) couplées Setaram TG-DSC 1600 Labsys ("L"). Les chaleurs spécifiques ont été mesurées à l'aide de deux microcalorimètres différentiels Mettler TA 2000B ("M") et Setaram μ -DSC III ("S"). Les trois appareils "L", "M" et "S" sont étalonnés au préalable à l'aide des caractéristiques de fusion de substances connues. Le microcalorimètre "S" est, de plus, étalonné par effet Joule. Les incertitudes sur les mesures sont: $\Delta H \pm 5\%$, $\Delta p/p \pm 2\%$, $\Delta T \pm 0,5\%$ pour "L", $\Delta C_p \pm 2\%$, $\Delta T \pm 0,2\%$ pour "M" et "S". Les échantillons, dont les masses varient de 10 à 100 mg environ selon les appareils, sont conditionnés dans des microcreusets métalliques remplis et sertis de manière étanche en boîte à gants.

La décomposition proprement dite a été caractérisée par la quantification des éventuels départs de gaz (*essentiellement de l'hydrogène*) au cours de chauffages jusqu'à des températures de l'ordre de 1075 K. Les mesures ont été effectuées dans une installation spécifique, composée schématiquement de deux boîtes à gants couplées: l'une renferme un système de chauffage (*four, mesure de température*) et l'autre un ensemble de récipients de volumes calibrés destinés à la réception des gaz, dont les pressions sont mesurées à l'aide d'un capteur de type Baratron.

3. Résultats – Discussion

3.1. Caractérisation du comportement thermique par ACD – ATG simultanées

Les résultats sont représentées à la Fig. 1. La courbe d'ACD révèle deux effets endothermiques principaux.

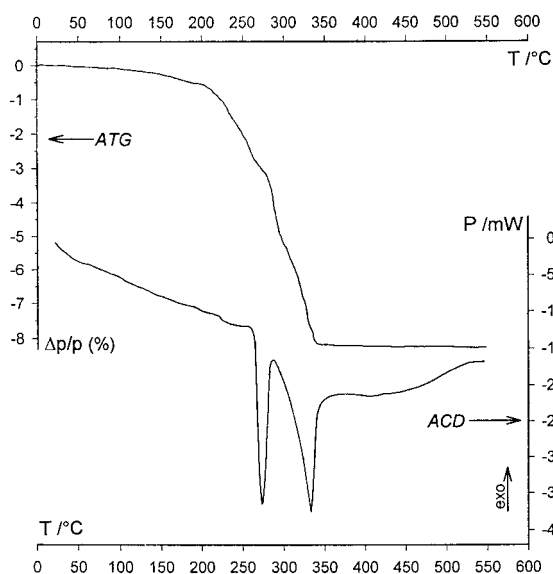


Fig. 1. Comportement thermique de Li_2BeH_4 . Courbes d'ACD (en bas) et d'ATG (en haut) couplées (échantillon $m=7,2$ mg).

Une succession de cycles thermiques effectués entre la température ambiante et 575 K démontre clairement que le premier phénomène observé est réversible ($T=(536\pm 2)$ K). Toutefois, l'intensité de l'effet thermique qui l'accompagne diminue au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente. La valeur de l'enthalpie mesurée lors d'une première montée en température sur un échantillon vierge de tout traitement thermique, soit $\Delta H=(383,5\pm 5)$ J g^{-1} et la variation d'entropie qu'on peut en déduire ($\Delta S=19$ ues) témoignent indiscutablement d'une transition polymorphique et non d'une fusion (voir 3.3.).

Le deuxième effet observé s'explique lorsque l'on compare les deux courbes d'ACD et d'ATG. Il s'accompagne d'une perte de masse de 7,5%, ce qui correspond exactement au départ de 1 mol d'hydrogène par mole de Li_2BeH_4 . Il s'agit donc sans ambiguïté de la décomposition de l'hydruire selon le schéma:



Des essais à des températures plus élevées (jusqu'à 1025 K) ont montré l'existence d'un seul autre phénomène, à savoir la décomposition de LiH à 955 K environ.

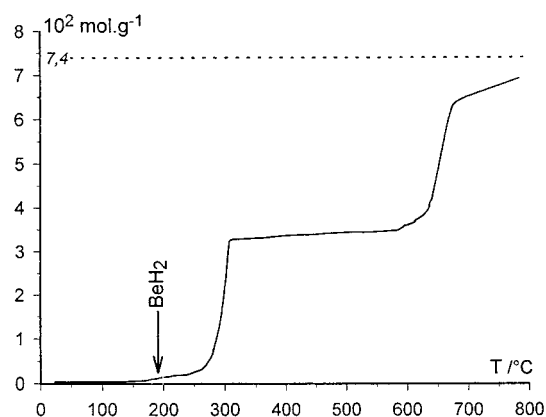


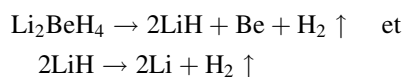
Fig. 2. Évolution de la quantité de gaz dégagé lors de la décomposition thermique de Li_2BeH_4 (échantillon $m=22$ mg). La flèche indique la température de décomposition de l'hydruire de béryllium BeH_2 seul. La ligne en pointillé correspond à la valeur théorique pour un produit de pureté 100%.

L'allure de la courbe d'ATG indique également que le début de perte de masse se situe vers 475 K. Ceci signifie soit que la décomposition commence avant la transition polymorphique, soit que des impuretés se décomposent à partir de cette température.

3.2. Étude particulière de la décomposition

La Fig. 2 représente la courbe des variations de la quantité de gaz dégagée lors d'un chauffage d'un échantillon de Li_2BeH_4 jusqu'à 1075 K. Par comparaison, nous y avons reporté les résultats de mesures effectuées dans les mêmes conditions opératoires sur un échantillon d'hydruire de béryllium BeH_2 préparé auparavant [3].

La hauteur relative des deux escaliers est cohérente avec deux départs de gaz lors des réactions de décomposition successives:



La décomposition de l'hydruire Li_2BeH_4 intervient à une température supérieure à la température de décomposition de l'hydruire de béryllium "isolé". Ce même hydruire, lorsqu'il est "natif", se décompose instantanément en métal et hydrogène. Ce phénomène

est d'ailleurs classiquement observé lors de la décomposition d'hydrures complexes en différents hydrures simples (*hydruroaluminates alcalins par exemple*).

La conclusion importante tirée de cette expérience est que le produit décrit comme Li_2BeH_4 n'est pas un mélange physique des deux hydrures simples LiH et BeH_2 .

Une analyse plus détaillée de la courbe de décomposition de Li_2BeH_4 révèle les particularités suivantes, à imputer aux impuretés présentes dans le produit:

- la quantité totale de gaz dégagée est visiblement inférieure à la valeur théorique correspondant à de l'hydrogène seul ($\approx 7 \times 10^{-2} \text{ mol g}^{-1}$ au lieu de $7.4 \times 10^{-2} \text{ mol g}^{-1}$),
- trois escaliers apparaissent de manière reproductible vers 475, 675 et 875 K; leurs amplitudes (*qui restent faibles*) peuvent varier d'une synthèse à une autre,
- des dérives existent au niveau de la ligne de base après chaque escalier.

L'ensemble de ces résultats précise, en les complétant, les deux seules études qui existaient jusqu'alors, à notre connaissance, sur le comportement thermique des hydrurobéryllates de lithium. Ashby et Prasad [4] ont observé par analyses thermique différentielle et thermogravimétrie sous vide, deux effets endothermiques respectivement entre 525–565 K et 555–635 K. Le premier, sans perte de masse, a été attribué à une décomposition de Li_2BeH_4 en $2 \text{ LiH} + \text{BeH}_2$. Le deuxième, qui s'accompagne du départ d'une mole d'hydrogène par mole de produit analysé, a été attribué à la décomposition de l'hydrure de béryllium. À la lumière de nos observations, ce schéma apparaît maintenant comme erroné. La comparaison avec les résultats de Maienschein et al. [6] est beaucoup plus délicate. Leur étude concerne des analyses thermiques "préparatives" au cours desquelles des mélanges des deux hydrures LiH et BeH_2 en différentes proportions sont mis à réagir. Entre autres, un deuxième cycle thermique jusqu'à 675 K sur un échantillon initial " $2\text{LiH} + \text{BeH}_2$ " (porté au préalable à 495 K environ) révèle un comportement assez complexe, caractérisé par l'existence de deux effets endothermiques au chauffage situés vers 550 et 660 K environ, sans perte de masse, et se retrouvant au refroidissement (*exothermiques*) vers 645 et 465 K. Les auteurs attribuent le premier phénomène observé au chauffage à une tran-

sition polymorphique, ce qui est en accord avec nos résultats. Par contre, le second est attribué à une fusion, ce que nous n'avons pas clairement observé dans nos conditions expérimentales. Ce dernier point reste à confirmer, et on ne peut que regretter que Maienschein et al. n'aient pas poursuivi leurs analyses à plus hautes températures de manière à atteindre la décomposition de leur "produit", Li_2BeH_4 sans doute.

3.3. Polymorphisme possible de Li_2BeH_4

La structure cristalline, que nous avons antérieurement proposée pour Li_2BeH_4 par interprétations de diagrammes de poudre [3,5], est très peu différente de celle avancée par Cantrell et al. [7]. Elle repose sur une isotypie avec le fluorure Li_2BeF_4 .

Li_2BeH_4 posséderait maille cristalline hexagonale de type phénacite Be_2SiO_4 (paramètres $a=12,34 \text{ \AA}$; $c=7,845 \text{ \AA}$) caractérisée par des successions d'unités tétraédriques $-\{[\text{LiH}_4]_2-[\text{BeH}_4]\}_\infty-$ enchaînées en spirale autour de l'axe ternaire. La nature "intermédiaire" de cette structure [8] lui confère une sensibilité au polymorphisme toute particulière. Ceci provient des faibles coordinences des deux cations, soit 4 pour chacun, et de la nature des liaisons dans le cristal beaucoup plus covalentes que ioniques. Il en résulte un édifice cristallin assez peu compact, dans lequel les atomes pourront "bouger" assez librement les uns par rapport aux autres sous l'effet soit de la température, soit de la pression, soit des deux conjugués. En particulier, on peut concevoir que la coordinence du plus gros des deux cations, soit Li^+ , puisse assez facilement évoluer de 4 vers 6. Cette "indécision" à adopter une structure plutôt qu'une autre a d'ailleurs été signalée à l'échelle moléculaire dans deux études théoriques (*indépendantes*) des différentes conformations possibles des enchaînements $-\text{Li}-\text{Be}-\text{H}-$ dans le cristal [9,10].

Si l'on confronte la discussion de Wells [8] et certains résultats expérimentaux concernant les diagrammes unaires P-T des composés A_2BX_4 [11], on peut proposer une image générale du polymorphisme *probable* pour Li_2BeH_4 autour de l'une ou l'autre des deux situations schématisées à la Fig. 3.

Dans les deux cas, la structure spinelle est, classiquement, caractéristique d'une variété typiquement *haute pression*, dans laquelle la coordinence de Li^+

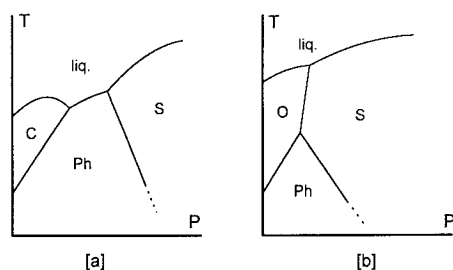


Fig. 3. Polymorphisme possible de Li_2BeH_4 –Ph=variété phénacite (Be_2SiO_4); S=variété spinelle (MgAl_2O_4); C=variété cubique type Li_2SO_4 -HT; O=variété olivine (Mg_2SiO_4) – [a], [b]: voir texte.

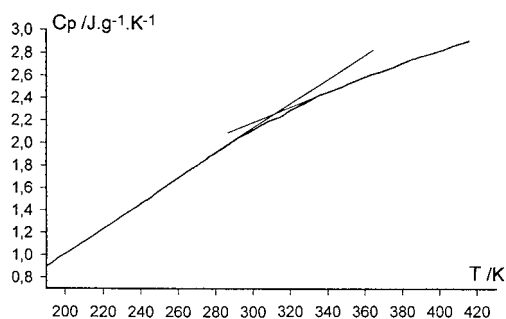


Fig. 4. Variations de la chaleur spécifique de Li_2BeH_4 avec la température. Mesures par ACD; sensibilité= $7\mu\text{W}$; vitesse de chauffe= $0,166\text{ K s}^{-1}$.

est passée de 4 à 6. La variété *haute température*, quant à elle, peut être soit:

- du type Li_2SO_4 -HT, cubique, à rapprocher d'une anti-fluorine Li_2X dans laquelle l'anion tétraédrique, soumis à des mouvements rotationnels sous l'effet de l'agitation thermique occupe un volume statistique quasi-sphérique. Dans ce cas, les coordinences des deux cations conservent la valeur 4 (situation a),
- du type olivine, dans laquelle la coordinence de Li^+ est passée de 4 à 6. Cette situation, représentée en b, est cohérente avec le fait que les structures phénacite et olivine sont toujours des phases de plus basse pression que la structure spinelle, beaucoup plus dense [11].

Concernant la transition de phase solide–solide que nous avons observée pour Li_2BeH_4 , ces considérations limitent à deux cas les structures possibles pour la variété haute température. À notre avis, la situation “a” est la plus plausible, dans la mesure où elle privilégie une variété haute température dans laquelle la coordinence de Li^+ reste égale à 4; une coordinence plus élevée à pression ordinaire est peu probable; en tous cas, elle est relativement rare dans la cristallographie des composés du lithium. Seules des analyses radiocristallographiques à haute température pourraient apporter un réponse sûre à cette alternative. Cependant, les difficultés d'obtenir des quantités suffisantes de produit associées au fait que celui-ci commence à se décomposer à la température à laquelle il faudrait se placer ne permettent guère d'envisager de telles expériences.

3.4. Variations de la chaleur spécifique en fonction de la température

Les variations de chaleur spécifique ont été tout d'abord mesurées dans le plus large domaine de température possible (entre 190 et 400 K) à l'aide de l'ensemble “M”. La courbe représentative est reportée à la Fig. 4. Un accident de très faible amplitude est repérable vers 320 K. La confirmation de ce phénomène a été envisagée sur l'autre type de calorimètre (“S”) dont la sensibilité est beaucoup plus grande. En contrepartie, les possibilités d'exploration en température sont plus réduites (*étendue de mesure et vitesses de chauffage ou refroidissement*). Malgré le compromis qui en résulte, la courbe représentée à la Fig. 5 confirme bien l'existence d'une anomalie (*réversible*) repérable cette fois vers 350 K.

Les différences qui apparaissent dans les valeurs absolues des chaleurs spécifiques reportées aux Fig. 4 et 5 sont à imputer essentiellement à des étalonnages différents des deux appareils. Elles restent cependant dans la limite des erreurs expérimentales, soit ± 2 à 3% au maximum. Une remarque intéressante peut être faite à propos de ces valeurs: relativement élevées, elles traduisent le comportement d'un solide fortement covalent, ce qui est tout à fait en accord avec la structure cristalline proposée.

La Fig. 6 représente les variations du rapport C_p/T en fonction de la température. Cette exploitation des résultats permet de mieux visualiser l'anomalie, qui se traduit ici par un maximum sur la courbe pour $T \approx 330\text{ K}$. Il est alors troublant de constater que ces variations de chaleur spécifique réduite sont très

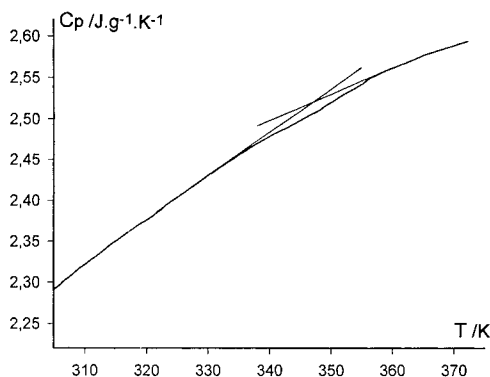


Fig. 5. Exploration du domaine de l'anomalie de chaleur spécifique de Li_2BeH_4 . Mesures par ACD; sensibilité=0,2 μW ; vitesse de chauffe=0,0166 K s^{-1} .

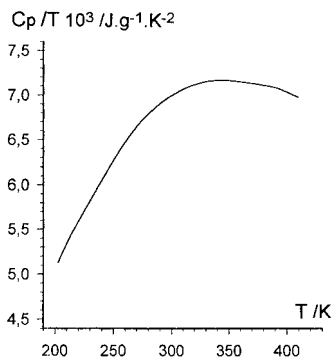


Fig. 6. Variations de la chaleur spécifique réduite de Li_2BeH_4 en fonction de la température.

semblables à celles que l'on observe pour certains oxydes supraconducteurs à haute température ("cuprates"). Parmi la littérature particulièrement abondante à l'heure actuelle sur ce sujet, nous avons relevé une similitude frappante avec des phases à température critique élevée ($T_c > 100 \text{ K}$) comme $\text{BiPb}_{0,3}\text{SrCaCu}_2\text{O}_{5,8}$ et $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ [12,13]. Pour les oxydes supraconducteurs, l'anomalie de chaleur spécifique autour de la température critique peut présenter des allures très différentes selon la composition, l'état physique (*poudre frittée ou monocristal*) et/ou la valeur du champ magnétique appliqué lors des mesures, allant de l'absence pure et simple ($\text{La}_{1,8}\text{Ba}_{0,2}\text{CuO}_{4-\delta}$, [14]) à une franche discontinuité ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, [15]). L'étalement de la transition peut également être important (*plusieurs dizaines de*

degrés), ce qui est généralement expliqué par des inhomogénéités, et/ou des volumes insuffisants de fractions supraconductrices dans les échantillons, et/ou la coexistence de plusieurs phases supraconductrices avec des températures critiques différentes [12,13].

Dans le cas de Li_2BeH_4 , l'étalement observé peut être imputé à la présence des impuretés dans le produit et/ou à la valeur de la température à laquelle se produit le phénomène: celle-ci étant élevée, la contribution électronique à la chaleur spécifique apparaît pour ainsi dire "diluée" devant le terme de réseau prépondérant. Des mesures à basses température seraient indispensables pour atteindre et séparer les différentes contributions, dans le but de modéliser le comportement du solide à toutes températures, y compris au dessus de la température ambiante.

4. Conclusion

L'étude calorimétrique du tétrahydrurobéryllate de dilithium Li_2BeH_4 a permis de mettre en évidence une transition polymorphique et une anomalie de chaleur spécifique. Cette dernière est particulièrement "troublante", et malgré l'interprétation pour l'instant très qualitative de nos résultats, nous pouvons nous demander si nous ne sommes pas en présence d'une preuve de comportement supraconducteur (de type II) à température supérieure à la température ordinaire. En tout état de cause, la corrélation des mesures magnétiques et calorimétriques autorise la définition expérimentale d'une température *semblable à une température critique* que l'on peut situer à $(340 \pm 10) \text{ K}$. Cette conclusion doit cependant être prise avec beaucoup de circonspection, dans la mesure où le critère important de résistivité fait encore défaut. Il apparaît donc nécessaire de préparer à nouveau l'hydrure en question, de mettre en forme des échantillons, et de multiplier les mesures.

Remerciements

Les auteurs remercient M.M.L. Benoist et R. Wilhelm pour avoir aimablement mis à leur disposition l'équipement calorimétrique "S" et les compétences du Laboratoire d'Applications de la Société Setaram à Caluire, Rhône (France).

References

- [1] N.A. Bell, G.E. Coates, *J. Chem. Soc., A* (1968) 628.
- [2] J.P. Bastide, *Solid State Comm.* 74 (1990) 355.
- [3] S. Contreras, Thèse de Doctorat, Lyon, 1996.
- [4] E.C. Ashby, H.S. Prasad, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 2868.
- [5] S. Contreras, R. Lucas, J.P. Bastide, P. Claudy, M. Escorne, A. Percheron-Guégan, A. Mauger, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 324, sér. IIB (1997) 641.
- [6] J.L. Maienschein, J.S. Bowers, T.A. Beiter, J.S. Cantrell, *J. Alloys and Compounds* 196 (1993) 1.
- [7] J.S. Cantrell, T.A. Beiter, P.C. Souers, P. Barry, *J. Less-Comm. Met.* 172–174 (1991) 213.
- [8] A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 1962, p. 503.
- [9] E.U. Würthwein, M.B. Krogh-Jespersen, P. von Ragué Schleyer, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3663.
- [10] A.I. Boldyrev, L.P. Sukhanov, V.G. Zakzhevskii, O.P. Charkin, *Russ. J. Inorg. Chem.* 26 (1981) 3066.
- [11] C.W.F.T. Pistorius, *Progr. Solid State Chem.* 11 (1976) 1.
- [12] F. Seidler, P. Böhm, H. Geus, W. Braunisch, E. Braun, W. Schnelle, Z. Drzazga, N. Wild, B. Roden, H. Schmidt, D. Wohlleben, I. Felner, Y. Wolfus, *Physica C* 157 (1989) 375.
- [13] E. Braun, W. Schnelle, F. Seidler, P. Böhm, W. Braunisch, Z. Drzazga, S. Ruppel, H. Broicher, H. Geus, M. Galffy, B. Roden, I. Felner, D. Wohlleben, *Physica C*, 162–164 (1989) 496.
- [14] L.E. Wenger, J.T. Chen, G.W. Hunter, E.M. Logothetis, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 7213.
- [15] M.B. Salamon, S.E. Inderhees, J.P. Rice, B.G. Pazol, D.M. Ginsberg, N. Goldenfeld, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 885.