
修士論文

有機物を挿入した層状超伝導体の臨界磁場特性

名大・理・物理 西田 昭彦

目 次

要 約

§ 1. 序 論

§ 2. 構 造

2.1 層状化合物の構造

2.2 有機物の挿入

§ 3. 実験方法

3.1 試料の作成

3.2 抵抗測定

3.3 帯磁率測定

§ 4. 実験結果

4.1 $\text{TaS}_2(\text{pyridine})_{1/2}$ の上部臨界磁場 H_{C2}

4.2 $\text{TaS}_2(\text{pyridine})_{1/2}$ の下部臨界磁場 H_{C1}

4.3 $\text{TaS}_2(\text{aniline})_{3/4}$ の上部臨界磁場 H_{C2}

4.4 $\text{TaS}_2(\text{aniline})_{3/4}$ の下部臨界磁場 H_{C1}

§ 5. 議 論

5.1 層状超伝導体の理論

5.2 有機物の挿入と異方性

5.3 比熱のとび ΔC

5.4 2次元的振る舞い

謝 辞

参考文献

要 約

層状超伝導体 $2H-TaS_2$ に有機分子ピリジン及びアニリンを挿入した試料について、上部臨界磁場及び下部臨界磁場の温度依存性と異方性を測定した。上部臨界磁場は直流4端子法を用いた抵抗測定により、下部臨界磁場は SQUID を自作して帯磁率測定により調べた。実験結果に W. E. Lawrence と S. Doniach の理論を参照し、 TaS_2 系がこの理論によってよく記述できることを示した。 $TaS_2(\text{pyridine})_{1/2}$ については、異方的 Ginzburg-Landau の理論に従って、比熱のとび ΔC を評価し、GL理論の適応性を確かめた。又、超伝導の2次元的な振る舞いについても、様々な理論的予想と比較した。

§ 1. 序 論

層状超伝導体は、その2次元的性質から、注目されている物質系であるが、その中で最もよく研究されているのが、層間に種々の有機物を挿入できる遷移金属ダイカルコゲナイド MX_2 (M は遷移金属, X はカルコゲン) である。この物質系は、F. R. Gamble et. al.¹⁾ によってはじめて研究された。

MX_2 の中には、それ自身、異方的超伝導体として振る舞うものもあるが、その層間に、様々な有機物を挿入することによって層間が広がり、2次元性を増大できることが明らかにされ、超伝導物質の新しいシリーズを提供している。

層状超伝導体 $2H-TaS_2$ は、層間の間隔は 6 \AA で超伝導転移点 T_c は 0.8 K だが、有機分子ピリジン (C_5H_5N) を挿入すると層間がさらに 6 \AA 増大し ($\delta = 6 \text{ \AA}$)、 12 \AA となって T_c は凡そ 3.5 K に上昇する。有機分子としてアニリン ($C_6H_5NH_2$) を挿入すると、層間は 18 \AA ($\delta = 12 \text{ \AA}$) となる。最大 50 \AA (ステラミド) のものまで報告されているが、単結晶として得られているのはアニリンまでである。

層間に有機分子を挿入することは、はじめエキシトン・メカニズムによる高温超伝導²⁾の実現という期待のもとに行なわれた。しかし、現在までのところ、有機分子を挿入した遷移金属ダイカルコゲナイドの超伝導は、むしろBCSメカニズム³⁾によるものであると信じられている。ピリジンを挿入した TaS_2 における T_c の上昇は、電荷密度波の抑制によるものであると考えられている⁴⁾。しかし、さらに、単に層間を広げる役割以上に、有機分子が超伝導の性質に如何なる影響を与えているのかについてはよく分かって

いない点が多い。

遷移金属ダイカルコゲナイドの2次元振る舞いに関しては、これまで転移温度より上における2次元 fluctuation についての研究が数多く行なわれてきたが、現在までのところ fluctuation の顕著な T_c 近傍では2次元よりもむしろ、3次元的な fluctuation を示すことが報告されている。⁵⁾ T_c 近傍では、層に垂直方向の超伝導のコヒーレンスの長さ ξ_z が、層間の間隔 S より充分長くなることによって、3次元的に振る舞うものと解釈される。

しかし、転移温度より充分低い温度では、 $\xi_z < S$ であるような場合が起こりうる。その場合、 $\xi_z(T^*)$ が S に等しいような温度 T^* が存在して、系はそれより上の温度では3次元的、下の温度では2次元的に振る舞うことが期待される(次元性のクロスオーバー)。そしてこの様な系を充分に記述できるような理論はまだ確立されていない。

これまで、比較的結晶性のよい NbSe_2 についてはよく調べられているが、異方性はそれ程大きくなく、 $T=0$ においても $\xi_z > S$ であることが知られている。⁶⁾

したがって、より異方性が大きく、 $\xi_z < S$ となる可能性のある有機物挿入型の物質について、超伝導の臨界磁場特性を調べることは興味あることである。又、層間の相互作用を左右する有機分子と超伝導の結びつきを調べることも重要なことである。

ここでは、 $\text{TaS}_2(\text{pyridine})_{1/2}$ 及び $\text{TaS}_2(\text{aniline})_{3/4}$ について、上部臨界磁場及び下部臨界磁場の温度依存性と異方性を調べたので報告する。

§ 2. 構造

2.1 層状化合物の構造⁷⁾

MX_2 型の層状化合物は、IVb, Vb, VIb 族遷移金属と硫黄、セレンなどのカルコゲンから合成することができる。図1に示すように、カルコゲン原子は上下2つの三角格子を作り、金属Mはその中心に位置し、層状のサンドイッチを構成する。このとき上下のカルコゲン層のXが、層に垂直方向(c軸方向)から見て互いに全く重なり合う場合(三角プリズム型)と、Mを中心として点対称になる場合(八面体型)の2通りがある。このサンドイッチ内の結合は共有結合的である。実際の結晶では、こうして出来た多くのサンドイッチがファン・デア・ワールス力によって積み重なっている。このとき、三角プリズム型と八面体型がどのように積み重なっているかによって1T, 2H, 3R,

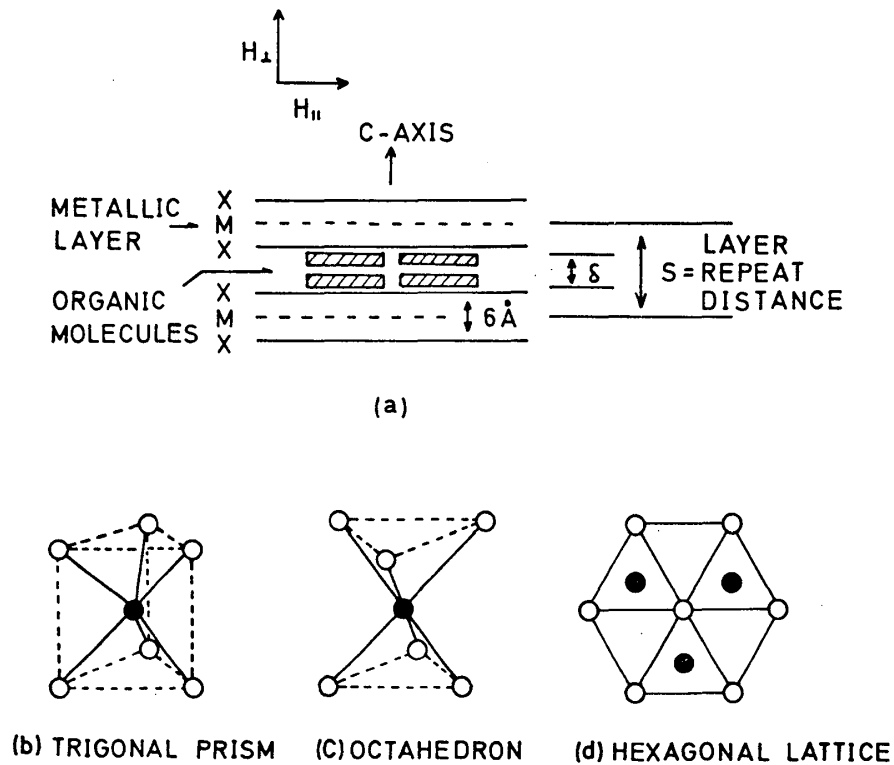


図 1.

4H, 6R などのポリタイプが存在する (数字は単位胞当りの TaS_2 層の数, Tは trigonal, Hは hexagonal Rは rhombohedralの頭文字である。)

J. A. Wilson と A. D. Yoffe⁷⁾ の定性的なバンドモデルによれば, 八面体型構造では金属の伝導帯は d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 軌道からなり, 三角プリズム型ではより低い対称性のために伝導帯は2つに分裂して, 低い方は d_z^2 軌道よりなる 1eV ぐらいの狭い伝導帯を生ずる。一方, 高い方は $d_{x^2-y^2}, d_{xy}$ 軌道よりなっている。例えば八面体型の TiS_2 の電子配置は d^0 で伝導帯は空いていて半導体的である。三角プリズム型のみから成る 2H-TaS_2 は, d^1 で d_z^2 軌道は半分満されていて金属的である。 2H-MoS_2 では d^2 で半導体的である。

2.2 有機物の挿入

MX_2 型の層状化合物の中には, 弱いファン・デア・ワールス力で結合している層間に種々の金属や有機分子を挿入することのできるものがある。挿入されることのできる有機分子は, すべて孤立電子対をもつ窒素原子を含むいわゆる Lewis baseである。挿入

有機物を挿入した層状超伝導体の臨界磁場特性
 することのできる層状化合物を構成する金属原子は、Ti, Zr, Nb, Ta, などのⅣb またはⅤb 族元素に限られ、Mo, W などのようなⅥb 族元素の場合には挿入されない⁸⁾。このことは先に述べたバンド構造と関係しているように思われる。即ち、挿入する有機分子のもつ孤立電子対と、挿入される側の満たされていない伝導帯とが直接あるいは間接に相互作用することによって、安定な複合体が形成されるものと考えられるのである。

有機物が挿入された層状化合物のもつ構造を 2H-TaS_2 について図 2 に示す。ピリジン

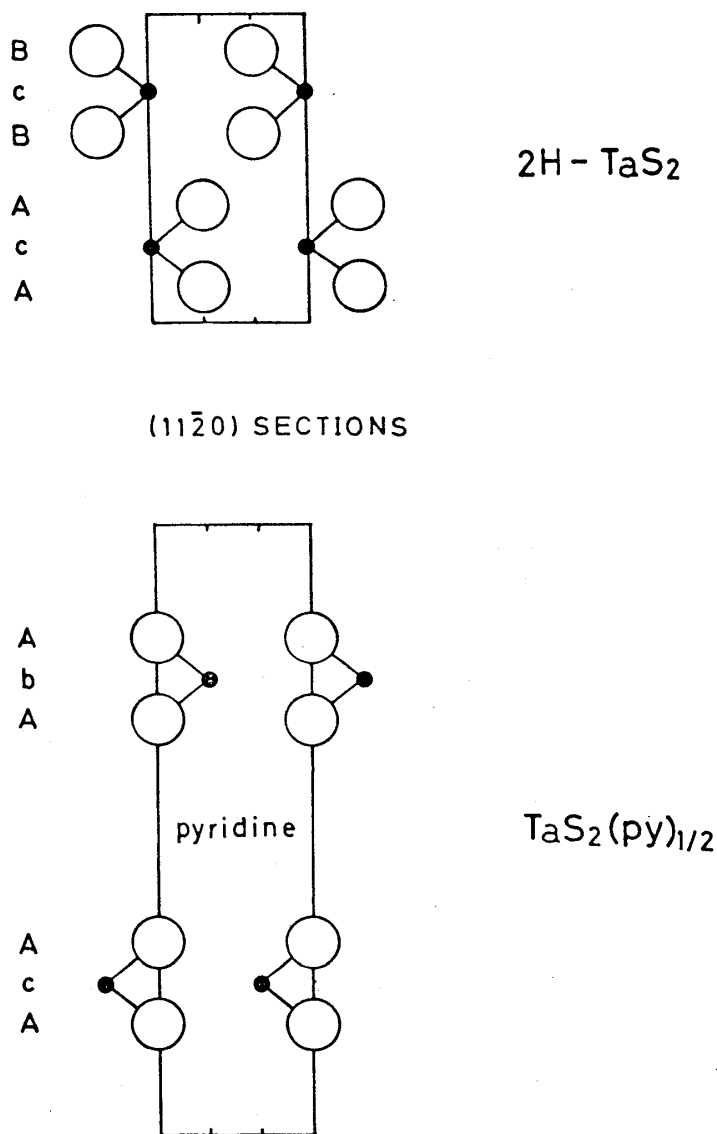


図 2.

西田昭彦

が挿入される前と後では、 TaS_2 層の相互の位置が少し異なっている。もとの TaS_2 では、Ta 原子が互いに c 軸方向に沿って一直線に重なり合っていて、AcA | BcB のような配置になっている（大文字はカルコゲン原子，小文字は金属原子を表わす）。それに対してピリジンを挿入すると、 TaS_2 層は $(11\bar{2}0)$ 面内で互いに $a/\sqrt{3}$ だけずれて、今度は S 原子が上下に重なり合って AcA | AbA のようになる⁹⁾。このことは X 線回折の (10ℓ) 反射の特徴に表われる。前者の配置では ℓ が奇数次の反射が非常に弱くなるのに対し、後者では奇数・偶数とも比較しうる反射が観測される。こうした結果は TaS_2 にアンモニアを挿入したものについても同様である。

ところで、有機分子の配置については、アンモニアの場合はその 3 回対称軸が TaS_2 層に平行（窒素の孤立電子対の軌道が層に平行）になるように挿入されると報告されている¹⁰⁾。この場合、窒素の孤立電子対と Ta 原子との直接の相互作用は考えにくい（互いに 4.5 \AA 離れている）ため、S 原子を媒介とした伝導帯との間接相互作用が提唱されている。これに対しピリジン分子のはいり方については大きく分けて 3 つのモデルが今までに提唱されている。そのひとつはピリジン分子のリング面が層に平行にはいるというもの¹¹⁾であり、ひとつはピリジンリング面は層に垂直で窒素の孤立電子対は Ta 方向を向いているというもの⁹⁾。今ひとつは、リング面は層に垂直だが孤立電子対は層に平行になっているというもの¹²⁾である。X 線の c 軸パラメータの値には 2 種類あることが知られており¹³⁾。上の 3 つのはいり方のどれかにそれぞれが対応している可能性がある。 $\text{TaS}_2(\text{aniline})_{3/4}$ においても、作り方によって 2 種類のパラメータが報告されているが、アニリン分子の配置についてはまだよく知られていない。

これらの有機分子のはいり方は、窒素の孤立電子対と母体の伝導帯との相互作用のあり方及び化合物の安定性、さらには有機分子とそれを挿入された層状化合物の物性との相関の問題にも結びついてくるもので、今後の研究が期待される。

§ 3. 実験方法

3.1 試料の作成

試料は粉末試料, 単結晶試料, 有機物の挿入, の順で作成した。TaS₂ 粉末試料は, 純度 99.9 % のタンタル粉末と純度 99.999 % の硫黄とを stoichiometric な比率で, 真空中に引いた石英管に封じて 950 °C で 1 週間反応させて作成した。TaS₂ 単結晶試料は, ヨウ素を輸送剤とした化学輸送法によって作成した。粉末試料約 500mg と輸送剤として約 150mg のヨウ素 (純度 99.8 %) をともに石英管 (内径 1.2 cm, 長さ 30 cm) に封じ, 高温部 810 °C, 低温部 (結晶成長) 780 °C の温度分布で約 3 週間反応させた後, 約 3 日かけてゆっくり温度を下げた。出来上がった試料は, 青黒く光る板状の結晶で厚さは数 10 μm ~ 数 100 μm, 横方向の大きさは大きいもので 7 ~ 8 mm であった。

有機物ピリジンを挿入するために, TaS₂ 単結晶または粉末結晶を過剰なピリジン (室温で液体) とともにパイレックス管に封じ, 200 °C で 1 日間反応させた。

この粉末試料についての X 線回折パターンを図 3 最上部に示す。a 軸方向の格子定数は $a = 3.32 \text{ \AA}$ であるが, c 軸については 2 種類の位相が共存していて $\frac{c}{2} = 11.92 \text{ \AA}$ 及び 12.03 \AA であった。この試料は一般に Mixed-Phase と呼ばれているが, こうした兩位相の共存という問題は今のところピリジンについてのみ報告されている⁵⁾ $\frac{c}{2} = 12.03 \text{ \AA}$ のみの Single-Phase の結晶は, ピリジンとともにそれに硫黄を飽和量まで溶かし込み, 200 °C で 3 週間反応させて作った¹³⁾ この試料の X 線回折パターンを図 3 中段に示す。 $a = 3.33 \text{ \AA}$ で Mixed-Phase に比較して各反射ともシャープであり, Single-Phase の方がより安定で “よい” 化合物であることを示している。以下の測定には Single-Phase の単結晶を用いた。

アニリンを挿入した試料は, 硫黄を飽和量まで溶かし込んだ過剰のアニリン (室温で液体) を TaS₂ 試料とともに封じて 150 °C で 5 週間反応させて作成した。この試料の X 線粉末パターンを図 3 下段に示す。格子定数は $a = 3.35 \text{ \AA}$, $\frac{c}{2} = 18.37 \text{ \AA}$ であるが, ピリジンの場合と較べて全体に反射は弱く, ブロードである。硫黄を溶かさないうアニリンの場合には, $\frac{c}{2} = 18.15 \text{ \AA}$ と報告されている^{8), 13)}

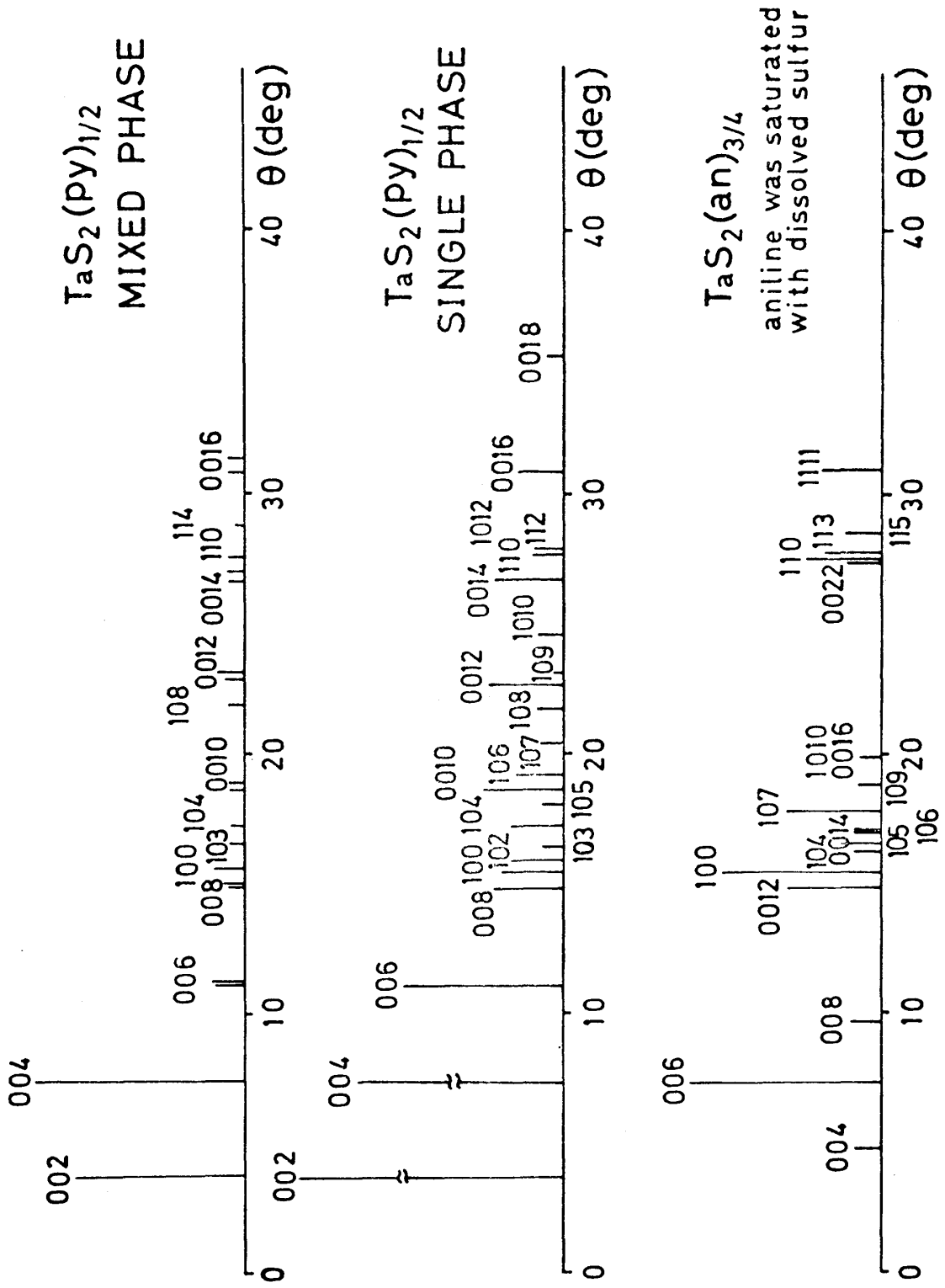


図 3.

3.2 抵抗測定

上部臨界磁場 H_{c2} を調べるために、試料の抵抗の超伝導転移の磁場変化を測定した。抵抗測定は通常の直流 4 端子法で行ない、端子は銀ペーストで接続した。電流は結晶の層に平行に 0.1 mA 流し、磁場は電流に垂直に保ちながら層に平行及び垂直に印加した。測定電流 1 mA 以上では、Joule 発熱によるものと思われる効果（転移のブロード化、温度のゆらぎ）が観測されたが、0.1 mA 以下では観測されなかった。

温度測定は、Ge 温度計で校正したカーボン抵抗温度計で行なった。温度変化は、温度を下げる時は ^4He の Pumping により約 1.7 K まで下げ、上昇は熱のリークによる自然上昇にまかせた。

3.3 帯磁率測定

下部臨界磁場 H_{c1} を調べるために、帯磁率による超伝導転移を測定した。

帯磁率測定は SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) を自作して行なった。SQUID は Josephson 弱接合を利用した高感度磁束計として知られ、磁束量子 ($\phi_0 = 2.07 \times 10^{-7} \text{G} \cdot \text{cm}^2$) を単位として、最高 $10^{-4} \phi_0$ の感度で微小磁束を検出できることが報告されている¹⁴⁾。印加された外部静磁場の不安定性に敏感なため、高磁場測定には応用できないのが欠点だが、下部臨界磁場のような低磁場でしかも TaS_2 のような層状の小さな結晶の磁場測定には有効である。

図 4 に、SQUID 磁束計の概念図を示す。ここに示してある部分全体は、室温で 1 気圧の ^4He ガスを置換した容器に入れられ、その外側は液体ヘリウムで満たされている。SQUID センサーは 1 接点の Josephson 接合をもつ rf 駆動 SQUID で、Nb 製のメガネ型リングよりなっている。これは J. E. Zimmerman et al.¹⁵⁾ のデザインによるもので、その対称的な形から対熱・対振動性にすぐれているとされている。SQUID は 1 KHz の変調をかけた 30 MHz の高周波によって動作させた。Josephson 接点の調整は、液体ヘリウムを汲んだのちクライオスタットの上からウォームギアによって Nb の針を動かし、シグナルをモニターしながら行なった。

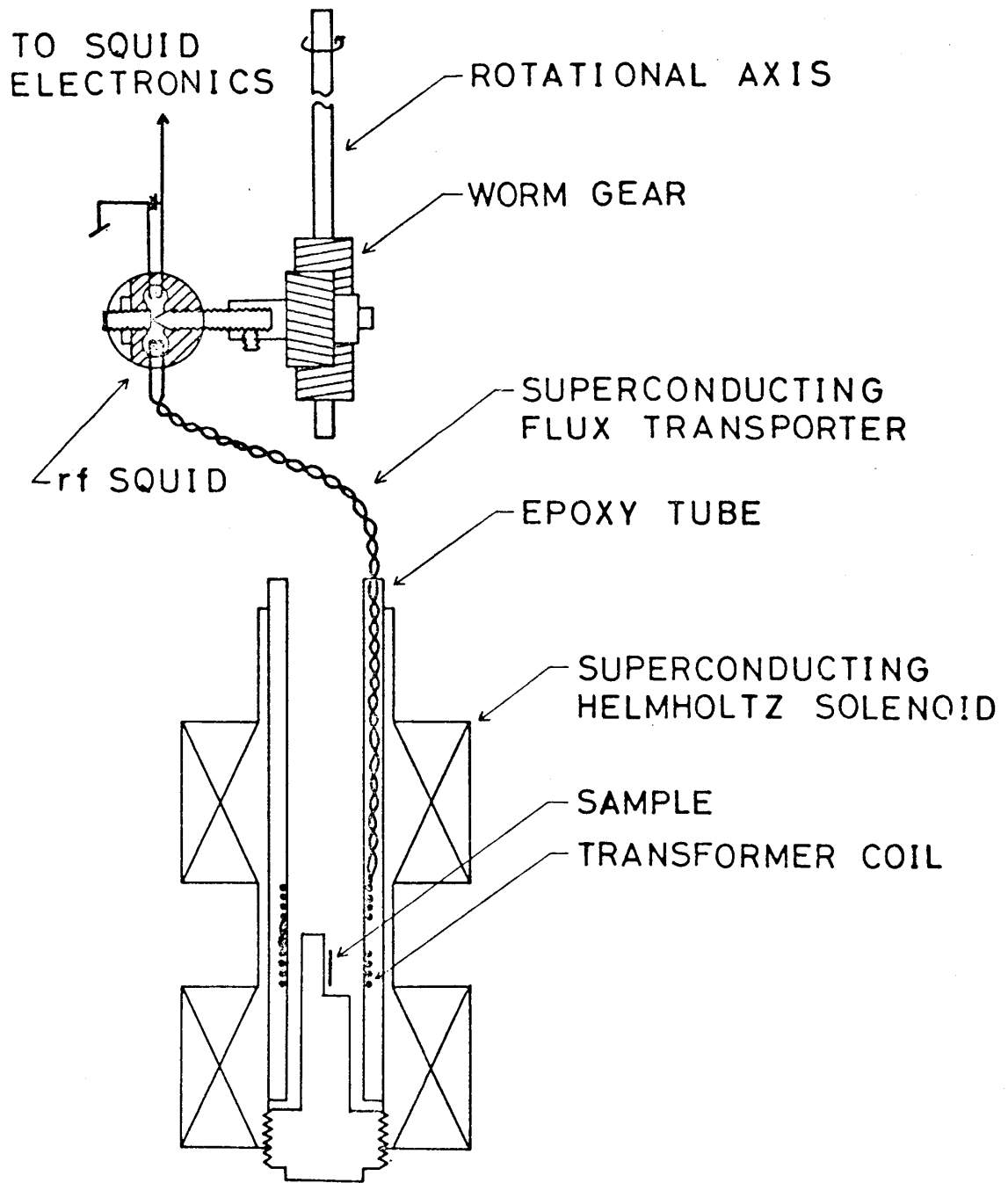


图 4.

有機物を挿入した層状超伝導体の臨界磁場特性

試料の磁束変化は、Nb 線の閉回路よりなる Flux Transporter によってセンサーのリングの一方に結合させる。この直流信号に応じた Q の変化が、センサーのもう一方のリングに結合された rf コイルのタンク回路にもたらされ、rf 電圧の変化となって室温側の増巾器へ送られる。測定は、増巾・検波された直流電圧を SQUID センサーにフィードバックする、いわゆる磁場ロックモード¹⁶⁾で行ない、磁束変化に比例したフィードバック電流を検出した。磁束計の感度は、凡そ $10^{-3} \phi_0$ のオーダーであった。

試料は、互いに逆巻きにした 2 つの Transformer coil (径 7 mm, 11 turn) の一方におき、外部磁場は永久電流モードの超伝導ソレノイドにより印加した。地球磁場などのバックグラウンドは、鉛の筒と 3 重にしたパーマロイシールドによって、約 1 mOe まで減少させた。

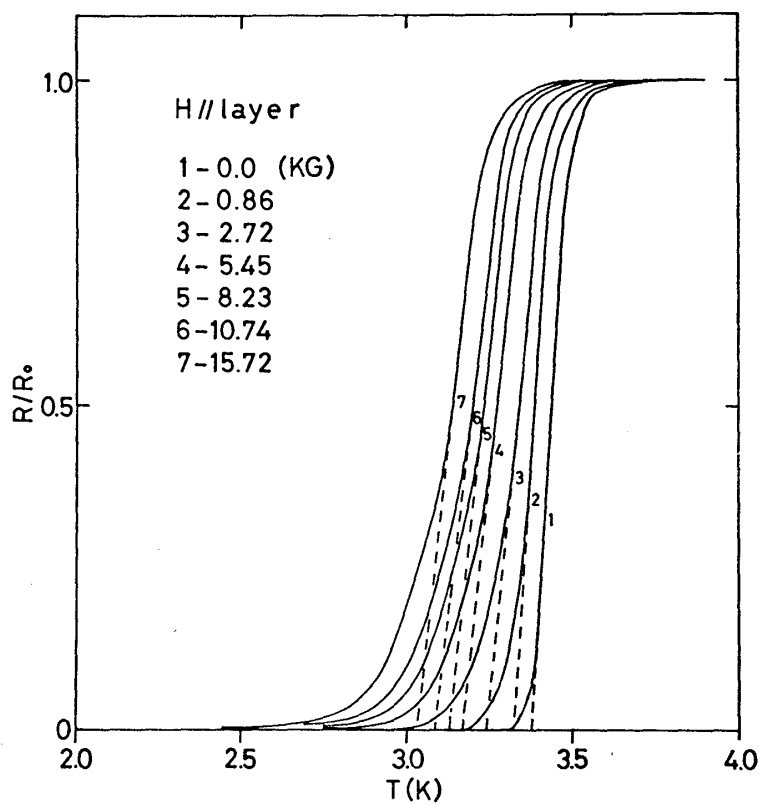
強い反磁性効果を避けるため、外部磁場は試料の層に平行にかけた。温度測定は、カーボン抵抗温度計を用い、 ^4He の蒸気圧により校正した。

§ 4. 実験結果

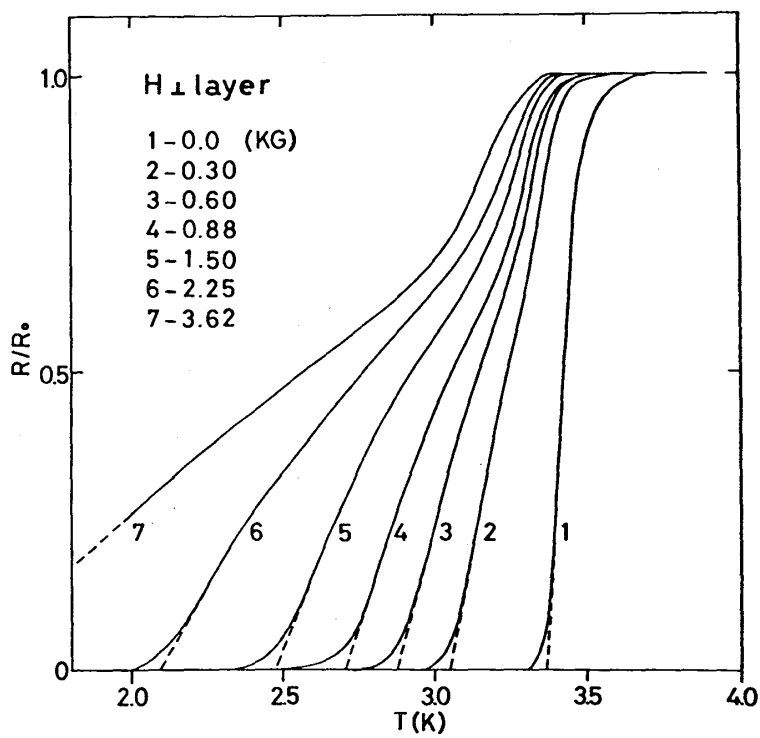
4.1 $\text{TaS}_2(\text{pyridine})_{1/2}$ の上部臨界磁場 H_{c2}

TaS_2 にピリジンを挿入した試料について、層に平行及び垂直に磁場をかけた場合の抵抗の温度変化による転移曲線を、図 5, 6 に示す。転移はすべて温度降下時に記録した。温度上昇時の転移も同じで、履歴は観測されなかった。抵抗値は室温で 700 m Ω 、液体窒素温度で 635 m Ω 、液体ヘリウム温度で 305 m Ω であった。零磁場の転移の midpoint をとって 3.44 K、10%–90% 転移巾は 0.13 K であった。

層に平行に磁場をかけた場合の転移は比較的シャープであるが、垂直方向の場合は非常にブロードになっている。この傾向は NbSe_2 の H_{c2} を帯磁率により測定した H. A. Leupold et. al.¹⁷⁾ によっても報告されている。彼らはこの傾向を説明するために、試料に層の配列の“ミスアライメント”が存在すると仮定した。このミスアライメントは $\text{TaS}_2(\text{pyridine})_{1/2}$ についての H. Fernández-Morán et. al.¹⁸⁾ による電子顕微鏡を用いた直接観察によっても確認されている。このミスアライメントは、試料の不純物や不均一性、張力などに起因するとされているが、有機物を挿入した試料のみならず NbSe_2 のような



☒ 5.



☒ 6.

表面のきれいな結晶でも存在するとすれば、層状化合物本体の特徴ではないと思われる。

上部臨界磁場 H_{c2} を求めるために、図に点線で示したような外挿によって各磁場における $T_{c2}(H)$ を求めた。 $R=0$ の軸への外挿は、磁場が垂直の場合には適当である。ミスライメントの存在によって、層に垂直よりは平行に近い磁場がかかった部分が存在することになり、その部分が先に転移を始めてしまうことによってブロードになると考えられるからである。この観点からすると、平行に磁場をかけた場合には $R=R_0$ の側へ外挿すべきだが、ピリジンの場合 H_{c2} の傾きそのものはどちらへ外挿しても同じ値を得たので便宜上、垂直の場合と同様に外挿した。各々の $T_{c2}(H)$ は逆関数として、温度の関数としての上部臨界磁場 $H_{c2}(T)$ を与える。

この様にして評価した、層に平行及び垂直方向の上部臨界磁場 $H_{c2//}(T)$ 、 $H_{c2\perp}(T)$ を図7に示す。ここで//、 \perp はそれぞれ外部磁場が層に平行又は垂直であることを示す。零磁場転移点 T_{c0} の近傍でいわゆる正の曲率が見られる。 T_{c0} 近傍での正の曲率は、

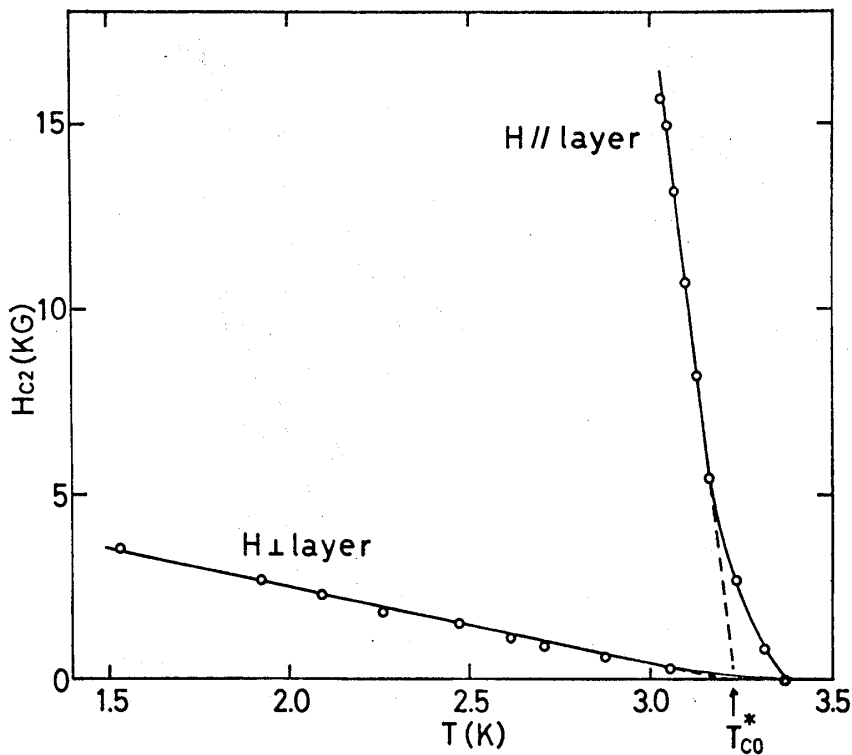


図 7.

西田昭彦

これまで層状超伝導体に特有の現象であると考えられ、様々な説明が試みられてきたが、いずれも成功していない¹⁹⁾ 最近では、これは層状に固有の性質ではなくてむしろ試料の不均一性などによるものではないか、という解釈も出てきている^{20), 21)}

ここでは後者に従って、 H_{c2} の傾きを図7の点線のように評価し、外挿線と温度軸の交点を T_{c0}^* として、これを改めて零磁場転移温度とした。

4.2 $\text{TaS}_2(\text{pyridine})_{1/2}$ の下部臨界磁場 H_{c1}

層に平行に種々の磁場をかけた場合の帯磁率の温度変化による転移曲線を図8に示す。測定に用いた試料は、抵抗測定の試料と同じバッチに属するが別の試料である。

これらの曲線を得るために、まずはじめに零磁場のもとの試料を転移点以下に冷し、それから所定の磁場をかけた後、温度をゆっくり上昇させながら帯磁率の変化を温度の関数として記録した。転移点以上で磁場をかけた後温度を下げた場合、転移量が少なく磁束のトラップによるものと思われる履歴⁵⁾ が観測された。

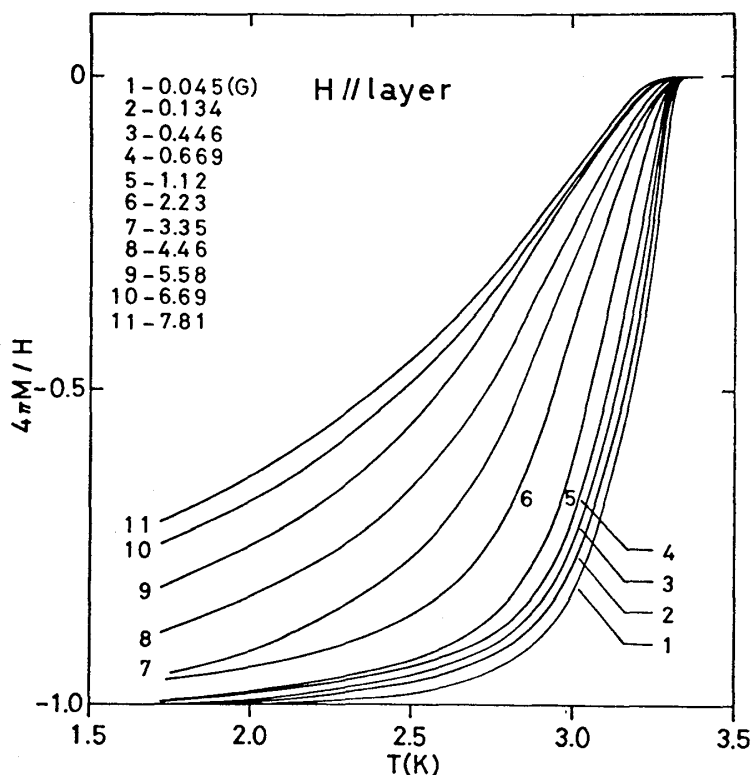


図 8.

有機物を挿入した層状超伝導体の臨界磁場特性

転移温度は 3.35 K でそれ以上のフラットな部分がノーマル状態、低温側のフラットな部分がマイスナー状態に対応する。ほとんど零磁場と考えられる最小の磁場においても、転移に巾が存在するが、これは T_c にこれだけの分布があるものと考えられる。有機分子の挿入の仕方の不均一さや、もとの TaS_2 結晶の欠陥などが原因として考えられる。

図 8 からプロットしなおした種々の一定温度における磁場の関数としての磁化曲線を図 9 に示す。通常の超伝導帯磁率転移における H_{c1} での磁化のピークは、これらの転移では見いだされないが、これは磁束の pinning 効果及び H_{c1} の分布によるものと思われる。試料への磁束の侵入の度合いをみるために、磁場 H の関数として $(H + 4\pi M) / H$ をプロットしたものを図 10 に示す。転移温度 T_c の分布のために、温度の高い場合の曲線は、 $H = 0$ ですでに磁束が侵入している。低温側の曲線は、低磁場で複雑な振る舞いを示しているが、これも T_c の不均一性によるものと考えられる。そこで図に点線で示したように、直線部分からの外挿によって下部臨界磁場 $H_{c1//}$ を求めた。

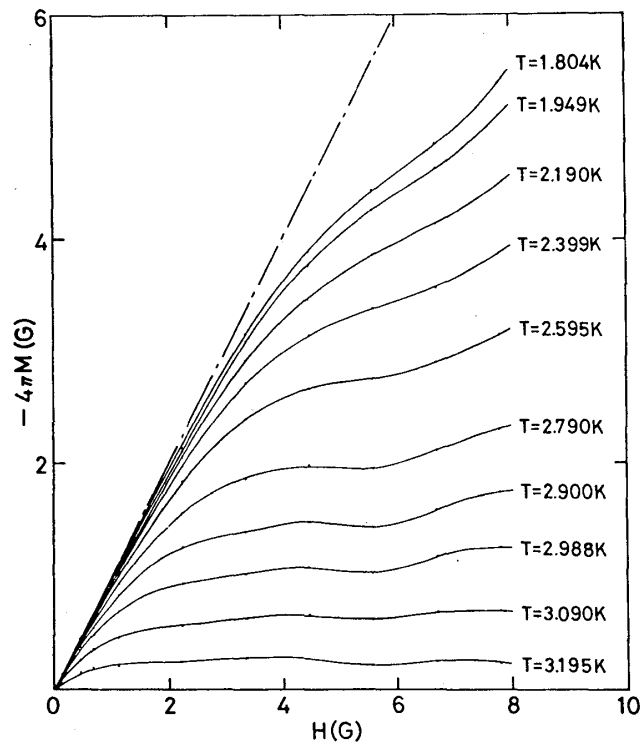


図 9.

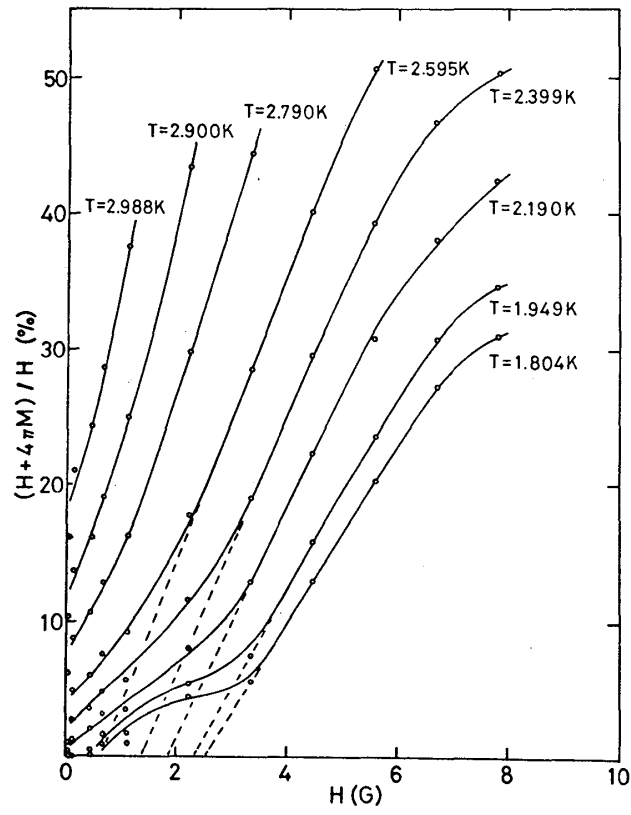


図 10.

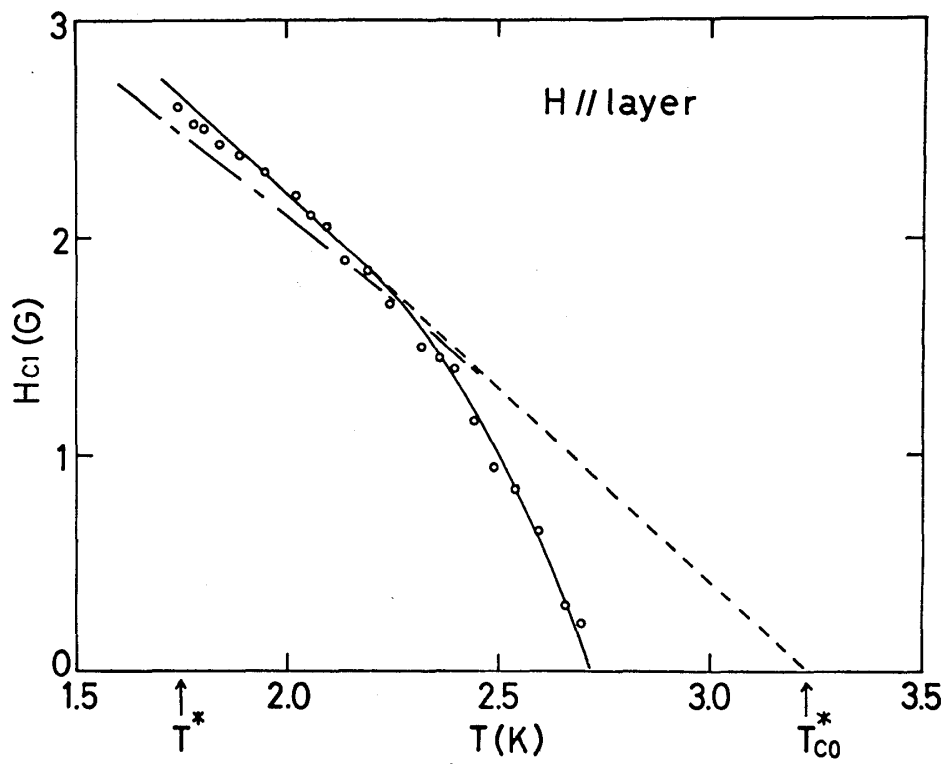


図 11.

このようにして評価した $H_{c1//}$ の温度依存性を図 11 に示した。2.2 K 以下では、 $H_{c1//}$ は温度の減少につれてほとんど直線的に増加している。2.2 K 以下では、 T_c の分布のために直線からのずれが見られる。直線部分の高温側への外挿は、横軸との T_{c0}^* 付近での交差を示す。このことは、この直線部分によって $H_{c1//}$ の勾配を評価することの妥当性を示しているものと思われる。

4.3 $TaS_2(aniline)_{3/4}$ の上部臨界磁場 H_{c2}

TaS_2 にアニリンを挿入した試料について、層に平行及び垂直に磁場をかけた場合の抵抗の温度変化による転移曲線を、図 12, 13 に示す。転移はやはり温度降下時に記録し、履歴は観測されなかった。試料の抵抗値は室温で $640\ m\Omega$ 、窒素温度で $300\ m\Omega$ 、ヘリウム温度で $66\ m\Omega$ 、転移温度は $3.56\ K$ 、転移巾は $0.13\ K$ であった。残留抵抗比がピリジンの場合に比較して小さいが、これはアニリンの効果というよりも、もとの TaS_2 母結晶自体の結晶性のよさによるものと考えられる。

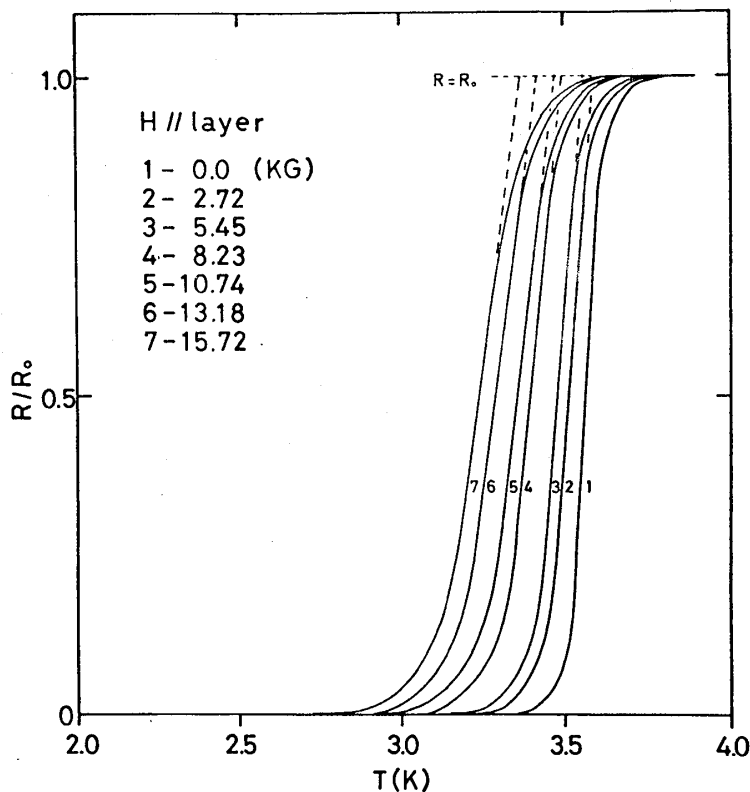


図 12.

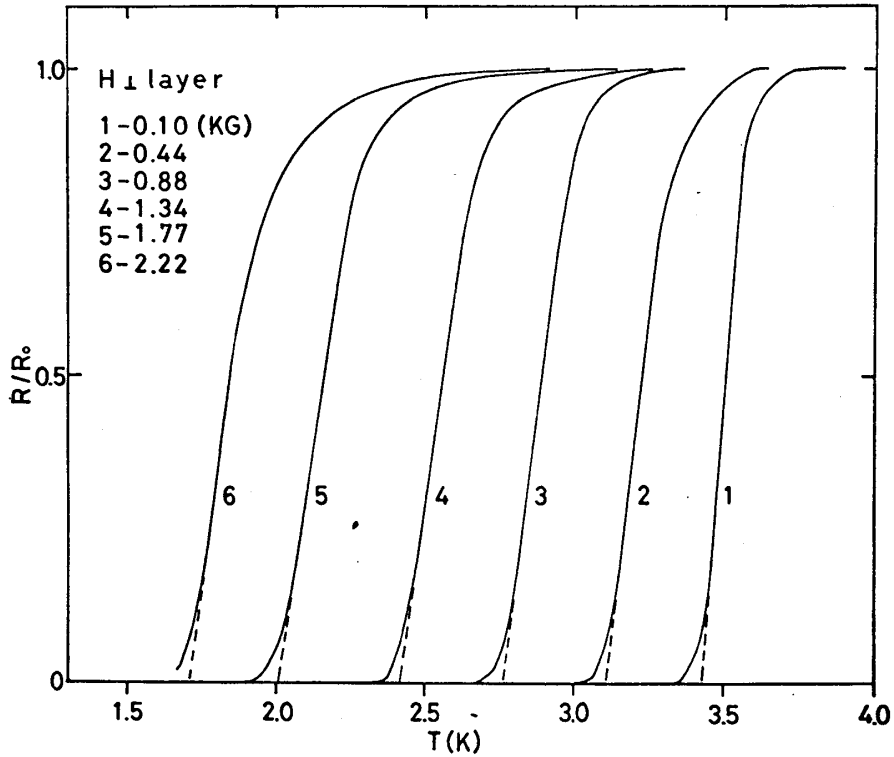


図 13.

垂直方向に磁場をかけた場合の転移の形(図13)は、 $R=0$ の側では磁場によってほとんど変わらないが、 $R=R_0$ の側では磁場が大きくなるにつれてよりブロードになっている。このことはやはりミスアライメントによるものとしてよく説明できる。

アニリンにおいてはピリジンよりも層間のひろがり δ が大きく、帯磁率でみられるように T_c のバラつきも大きく、したがって欠陥や張力も大きいと考えられる。にもかかわらず図13の転移でみる限り、磁場による転移巾の広がりも比較的小さく、ピリジンでみられたような転移の形の構造(図6)も現われていない。このことは、アニリンを挿入した試料の方が、ミスアライメントの程度(角度)も小さく、角度のずれの分布も一様であるためと考えられる。このことはアニリンを挿入した試料の残留抵抗比の小さいことと合わせ考えれば、少なくともここで示した試料におけるミスアライメントの存在は、有機分子の挿入によるものというよりもむしろ、もとの母結晶 TaS_2 の性質に起因していることを示唆しているように思われる。

図に点線で示したような外挿によって $T_{c2}(H)$ を求め、 $H_{c2}(T)$ を決めた。図14に

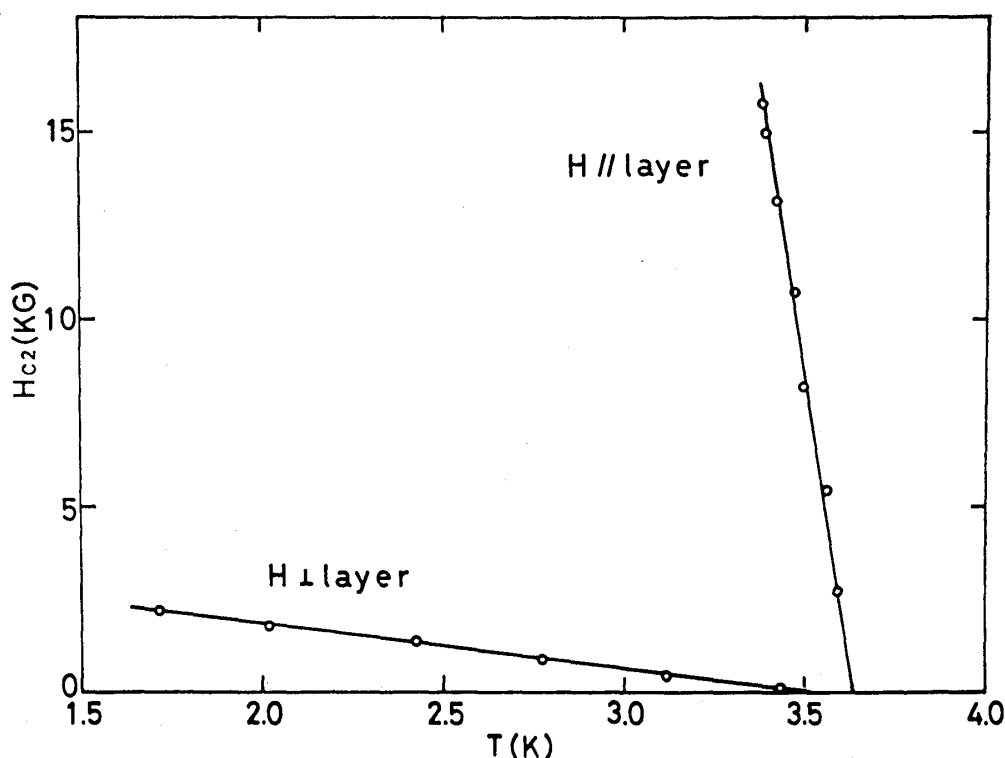


図 14.

$H_{c2//}$, $H_{c2\perp}$ の温度依存性を示す。 H_{c2} は直線的に変化しており、ピリジンの場合のような正の曲率はみられない。

4.4 $\text{TaS}_2(\text{aniline})_{3/4}$ の下部臨界磁場 H_{c1}

TaS_2 にアニリンを挿入した試料についての帯磁率の転移曲線を図 15 に示す。抵抗測定に用いた試料と同じバッチに属するが別の試料である。転移温度は 3.17 K で、抵抗による転移点とかなり異なっているが原因はよく分からない。転移はピリジンの場合と較べて、よりブロードになっている。アニリンの場合、層間のひろがりが大きいため、($\delta = 12 \text{ \AA}$)、アニリン分子が挿入されにくく、そのために転移温度のバラつきが大きくなるものと考えられる。

転移がブロードなため、ピリジンと同様な解析ができないが、 H_{c1} の傾向を調べるために、磁束の侵入の各度合い(パーセント)毎に、侵入度一定の軸と転移曲線の交点から $T_{c1}(H)$ を評価した。 T_c に分布があるので、磁束侵入度のあまり大きくない範囲で

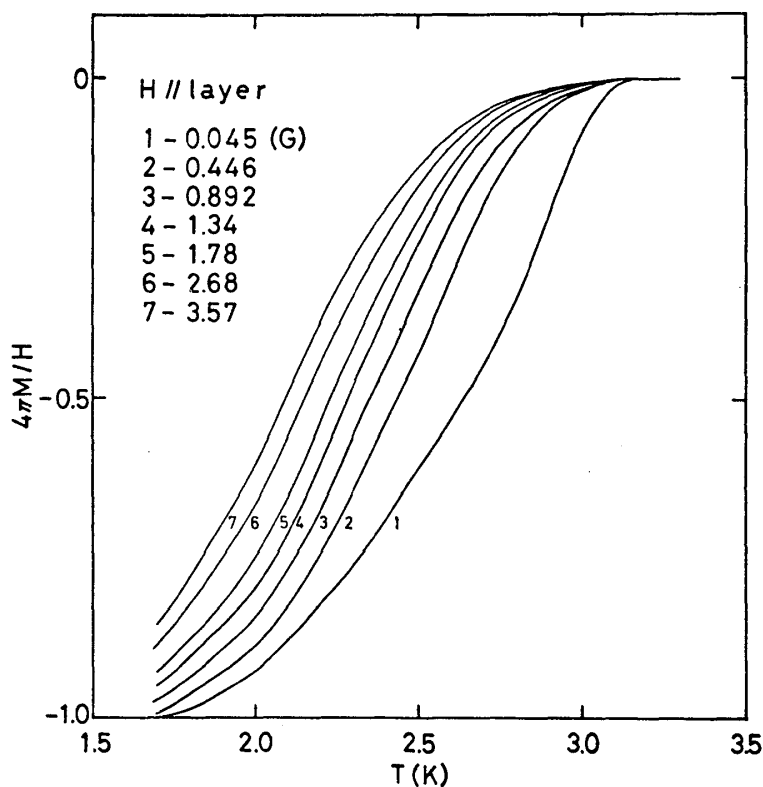


図 15.

はこのことは許される。こうして決めた $T_{c1}(H)$ の逆関数として、 $H_{c1}(T)$ が各パーセント毎に求められる。図 16 にこのようにして評価した $H_{c1}(T)$ を示す。図からわかるように、各侵入度ともほぼ同じ傾向を示している。そこで、図 16 におけるそれぞれの曲線を $H_{c1} = 0$ の側へ外挿し、横軸との交点を仮りにそれぞれの侵入度毎の零磁場転移温度 T_{ci} と仮定して、reduced temperature $t = T/T_{ci}$ の関数としてグラフをプロットし直すと図 17 のようになる。各点は比較的良好に一致していて、これはアニリンを挿入した試料における $H_{c1//}(t)$ の傾向を反映しているものと思われる。図に一点鎖線で表わした直線は、ピリジンの H_{c1} と H_{c2} 、及びアニリンの H_{c2} の実験結果から Ginzburg-Landau 理論に基づいて予想される $H_{c1//}(t)$ を示している。アニリンの結果は、 $T \rightarrow T_c$ でこの理論の予想するところに漸近してゆくように見える。

これらの実験結果から得られた値を Table I にまとめて示した。

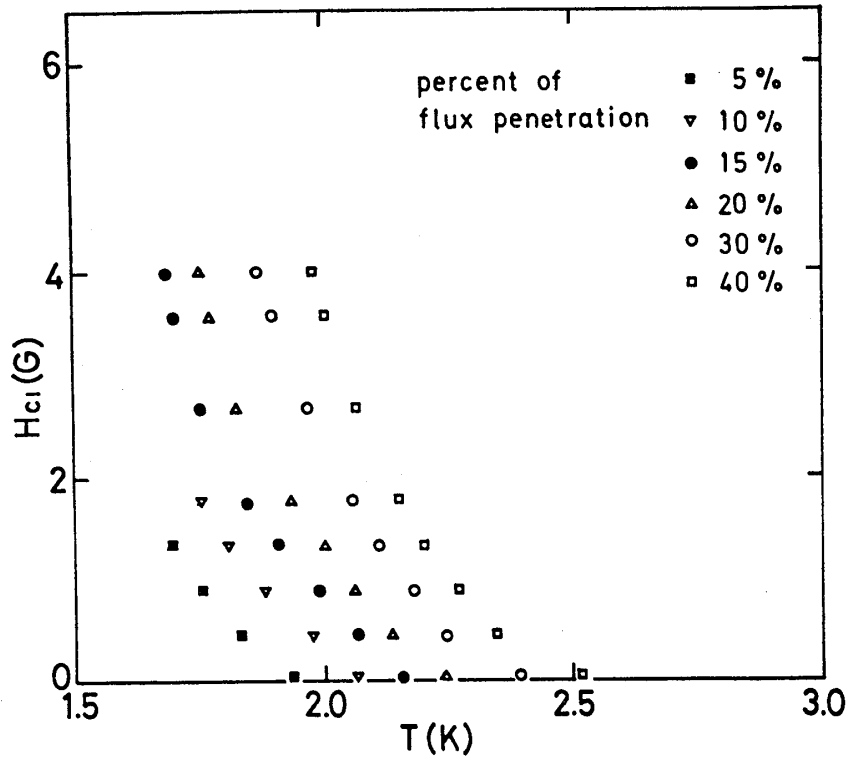


図 16.

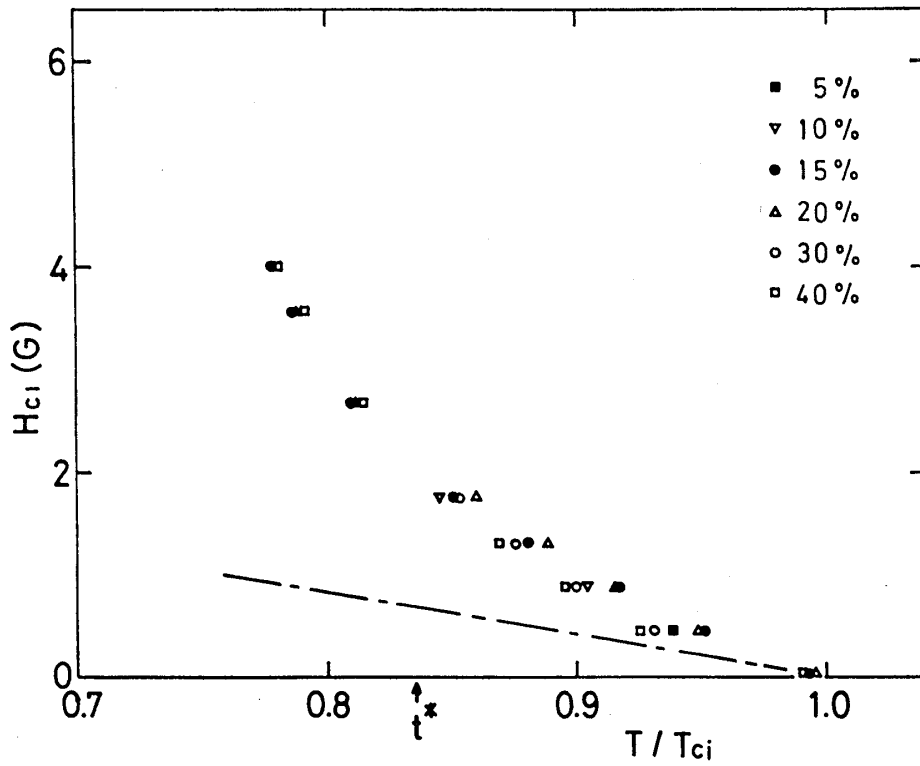


図 17.

Table I. Superconducting parameters.

Sample	TaS ₂ (an) _{3/4}	TaS ₂ (py) _{1/2}	TaS ₂ (co) _{1/6}	Fe _{0.05} TaS ₂	
References	This work	This work	(a)	(b)	
T _{c0} (K)	3.56	3.44	3.1	3.0	
T _{c0} [*] (K)	-	3.23	-	-	
S (Å)	18.37	12.03	9.7 ^(c)	6.1 ^(d)	(a) D.E.Prober, Ph.D.thesis (Harvard University, 1975) (unpublished).
- $\frac{dH_{c2\perp}}{dT}$ (KG/K)	1.23	2.11	3.3	2.2	
- $\frac{dH_{c2\parallel}}{dT}$ (KG/K)	64.0	80.4	100	69	(b) D.A.Whitney, R.M.Fleming and R.V.Coleman: Phys. Rev. <u>B15</u> (1977) 3405.
- $\frac{dH_{c1\parallel}}{dT}$ (G/K)	-	1.79	-	-	
$(\frac{M}{m})^{1/2}$	52	38	30	32	(c) F.R.Gamble, J.H.Osieccki, M.Cais, R.Pisharody, F.J.Disalvo and T.H. Geballe: Science <u>174</u> (1971) 493.
ξ(0) (Å)	274	220	180	225	
ξ _z (0) (Å)	5.26	5.76	6.0	7.0	
T [*] (K)	2.97	1.75	0.68	-	(d) J.M.van den Berg and P.Cossee: Inorg.chem. Acta <u>2</u> (1968) 143.
κ _∥	-	364	-	-	
κ _⊥	-	9.54	-	-	
λ(0) (Å)	-	2100	-	-	
λ(0)/ε (Å)	-	80200	-	-	
ΔC (mJ/mol K)	-	43.3	-	-	

§ 5 議 論

5.1 層状超伝導体の理論

層状構造をもつ超伝導体についての理論は, W. E. Lawrence と S. Doniach(LD)²²⁾ によって考察され, R. A. Klemm et. al.²⁴⁾, N. Boccara et. al.²³⁾, L. N. Bulaevskii²⁵⁾ によって拡張された。

L-D のモデルでは, 層状超伝導体を薄い超伝導体層が互いに Josephson 結合によって弱く結びついて配列しているものとみなす。即ちある与えられた層 ℓ の超伝導の秩序パラメータ ψ_ℓ は, 2次元の Ginzburg-Landau 方程式に従うとし, 隣接する層の秩序パラメータとは, 弱く結合していると考えて, LD方程式は次のように与えられる。

$$\alpha\psi_\ell + \beta|\psi_\ell|^2\psi_\ell + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\vec{\nabla} + \frac{2ie}{\hbar c} \vec{A} \right)^2 \psi_\ell - \eta(\psi_{\ell+1} e^{-2ieA_z S/\hbar c} - 2\psi_\ell + \psi_{\ell-1} e^{2ieA_z S/\hbar c}) = 0 \quad (1)$$

ここで α, β は通常の GL パラメータ, m は層内の電子対の運動の有効質量, $\vec{\nabla}$ は xy 面内(層内)に作用し, \vec{A} , A_z はベクトルポテンシャルの成分, S は z 方向の層の繰り返し距離 ($z = S\ell$), η は電子対の Josephson Tunnelling による層間の結合パラメータである。

この理論の重要な点は, $T \rightarrow T_c$ では (1) 式は異方性のある 3 次元的な超伝導体の Ginzburg-Landau 理論の示す結果 (いわゆる有効質量モデル²⁶⁾) に移行するということである。 $T \rightarrow T_c$ では, ψ_ℓ が層間距離 S に較べて空間的にゆっくり変化し, 層状構造を平均化するからである。このことは 2 次相転移の T_c 近傍における一般的性質に由来している。 $T \rightarrow T_c$ のとき, (1) 式における Josephson 項の ψ の差分は, z 方向の 2 階微分となって, 式 (1) は次のように書き直される。

$$\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{\hbar^2}{2} \left(\vec{\nabla} + \frac{2ie}{\hbar c} \vec{A} \right) \left(\frac{1}{m} \right) \left(\vec{\nabla} + \frac{2ie}{\hbar c} \vec{A} \right) \psi = 0 \quad (2)$$

西田昭彦

ここで $\vec{\nabla}$, \vec{A} は 3次元の量であり, $(\frac{\overleftrightarrow{1}}{m})$ は有効質量テンソルとして次のように与えられる。

$$\left(\frac{\overleftrightarrow{1}}{m}\right) = \begin{pmatrix} \frac{1}{m} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{M} \end{pmatrix} \quad (3)$$

ここで M は電子対の z 方向 (層に垂直方向) の運動の有効質量で, (1)式との比較より

$$M = \frac{\hbar^2}{2\eta S^2} \quad (4)$$

で与えられることがわかる。

式(2)より, 異方的であるが 3次元的な GL理論²⁷⁾に従ってコヒーレンスの長さ ξ , 上部臨界磁場 H_{c2} を求めることができる。これらはいずれも異方的であって, 層内のコヒーレンスの長さ $\xi(T)$ として

$$\begin{aligned} \xi(T) &\equiv \left(\frac{\hbar^2}{2m\alpha(T)}\right)^{1/2} \\ &= \xi(0) \left(1 - \frac{T}{T_{co}}\right)^{-1/2} \end{aligned} \quad (5)$$

を得る。又, 層に垂直方向のコヒーレンスの長さ $\xi_z(T)$ として

$$\begin{aligned} \xi_z(T) &\equiv \left(\frac{\hbar^2}{2M\alpha(T)}\right)^{1/2} \\ &= \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} \xi(T) \end{aligned} \quad (6)$$

を得る。ここで $(M/m)^{1/2}$ を異方性の大きさと呼び, その逆数を ϵ と書き, 異方性パラメータと呼ぶことにする。さらに層に垂直及び平行方向の上部臨界磁場は,

$$H_{c2\perp}(T) = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2(T)} \quad (7)$$

$$H_{c2//}(T) = \frac{\phi_0}{2\pi\xi(T)\xi_z(T)} \quad (8)$$

で与えられる。ここに ϕ_0 は磁束量子 $hc/2e$ である。

5.2 有機物の挿入と異方性

前節に述べた理論を、 $\text{TaS}_2(\text{pyridine})_{1/2}$ 及び $\text{TaS}_2(\text{aniline})_{3/4}$ の実験結果に適応して、それぞれのコヒーレンスの長さ、異方性の大きさを評価することができる。

即ち、(5)、(6)、(7)、(8)式より、

$$\xi^2(0) = -\frac{\phi_0}{2\pi T_{c0}} \left[\frac{dH_{c2\perp}}{dT} \right]^{-1}_{T_{c0}} \quad (9)$$

$$\left(\frac{M}{m} \right)^{1/2} = \frac{dH_{c2//}}{dT} \Big|_{T_{c0}} \Big/ \frac{dH_{c2\perp}}{dT} \Big|_{T_{c0}} \quad (10)$$

を得る。これらの式に、それぞれの実験値を代入して評価された値を他のパラメータと共に Table I に示した。そこには、D. E. Prober²¹⁾ の $\text{TaS}_2(\text{collidine})_{1/6}$ の測定データ及び D. A. Whitney et. al.²⁸⁾ の $\text{Fe}_{0.05}\text{TaS}_2$ についてのデータも合わせて示した。

これらのうち、まず転移温度 T_{c0} と層内のコヒーレンスの長さ $\xi(0)$ についてみると、4つの試料でそれぞれに挿入された分子や層間距離が異なるにもかかわらず、 T_{c0} や $\xi(0)$ には、それ程ちがいがみられない。このことは、第1近似としてのLDモデルの妥当性を示しているように思われる。すなわち、LDモデルでは各層がそれぞれ2次元超伝導を示すと仮定したから、 T_{c0} や $\xi(0)$ は層内の (TaS_2 母結晶の) 電子状態のみによって決められ、層間の相互作用にはよらないことになるからである。アニリンを挿入した試料の場合、 $\xi(0)$ は他と較べて少し大きい、これはアニリンの効果であるよりも、むしろ TaS_2 母結晶のちがいによる可能性がある。§4-3 で述べたように、アニリンを挿入した試料の残留抵抗比はピリジンのそれよりもかなり小さく、したがってアニリンの試料における平均自由行程 l が長いことを示す。これは、dirty limit の超伝導体の場合、 $\xi(0)$ を長くする要因となる。dirty limit では、 $\xi(0)$ は

$$\xi(0) = 0.85 (\xi_0 l)^{1/2} \quad (11)$$

$$\xi_0 = 0.18 \frac{\hbar v_F}{k_B T_c} \quad (12)$$

と与えられる²⁹⁾からである。(TaS₂系は、通常 dirty superconductor と考えられている³⁰⁾)

次に異方性の大きさについてみると、 $(M/m)^{1/2}$ の値は、Fe_{0.05}TaS₂、TaS₂(collidine)_{1/6}、TaS₂(pyridine)_{1/2}、TaS₂(aniline)_{3/4} についてそれぞれ 32, 30, 38, 52 となっている。全体的には、層間の間隔 S の増大とともに異方性が増加する傾向にあるが、個々にはその逆の傾向もあり、又増え方も一様でない。試料によるバラつきも考慮しなければならないが、この結果を LD モデルと比較してみよう。

式(4)によれば異方性の大きさ $(M/m)^{1/2}$ は S , η の関数として

$$\begin{aligned} \left(\frac{M}{m}\right)^{1/2} &= \left(\frac{\hbar^2}{2\eta S^2} \frac{1}{m}\right)^{1/2} \\ &\propto (S^2 \eta)^{-1/2} \end{aligned} \quad (13)$$

のように表わされる。ただしここで、層内の有効質量は試料によって不変であるとした。簡単なバリアーの tunnelling に対しては、tunnelling の強さ η は、バリアーとしての分子に隔てられた距離 δ が増加するに従って指数関数的に減少する。すなわち η は

$$\begin{aligned} \eta &= \eta_0 e^{-\delta/\delta_0} \\ &\propto e^{-S/\delta_0} \end{aligned} \quad (14)$$

のように表わされる。ここで δ_0 はバリアーのポテンシャルの高さを反映した特徴的カップリングの強さである。又、 $S - \delta$ すなわち母結晶 TaS₂ を構成するサンドイッチの厚さが一定 (6 \AA) であることを用いた。したがって式(13), (14)より

$$\left(\frac{M}{m}\right)^{1/2} = \alpha \frac{e^{S/2\delta_0}}{S} \quad (15)$$

であることが導かれる。

ここでもし δ_0 が挿入された分子によらないと仮定すると、種々の TaS₂ 化合物について、 S の関数として $\ln(S(M/m)^{1/2})$ をプロットすると傾き $1/2\delta_0$ の直線になるは

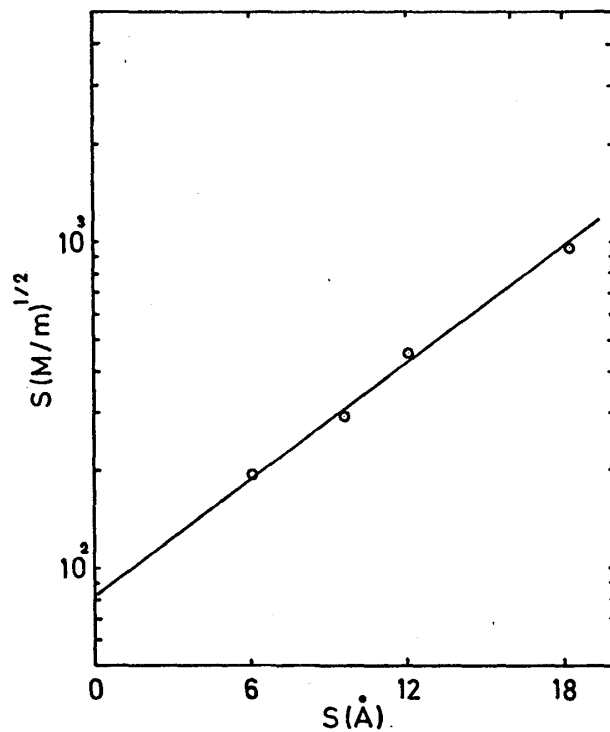


図 18.

ずである。これを4つのデータについてプロットしたのが図18で、実際みられるようにほとんど直線的に変化している。データに直線をフィットさせて、 $\delta_0 = 3.6 \text{ \AA}$, $\alpha = 82$ を得た。

式(15)にこれらの値を入れて得られる、 S の関数としての異方性の大きさ $(M/m)^{1/2}$ を図19に示す。これによれば、異方性の大きさは、 S が増加しても単純に増大せず、 $S = 2\delta_0$ でミニマムをもち、ある条件では層間の増大が異方性の減少をもたらすことを示している。このことは物理的には、もし η が S によらないとすれば、電子対が単位時間に層間を乗り移る割合は一定と考えられるから、 S の増大は単位時間内に電子対がより遠くまでいけることを意味し、結果として有効質量 M がeffectiveに軽くなることによると解釈できる。

図19の丸印はデータ点を表わしているが、これらは実際、上に述べた傾向を示しているように思われる。

以上に述べたことは、LDモデルが第1近似としては、よく TaS_2 系の超伝導を記述できるということを示している。しかし、たとえば S が 6 \AA より小さい場合の異方性は

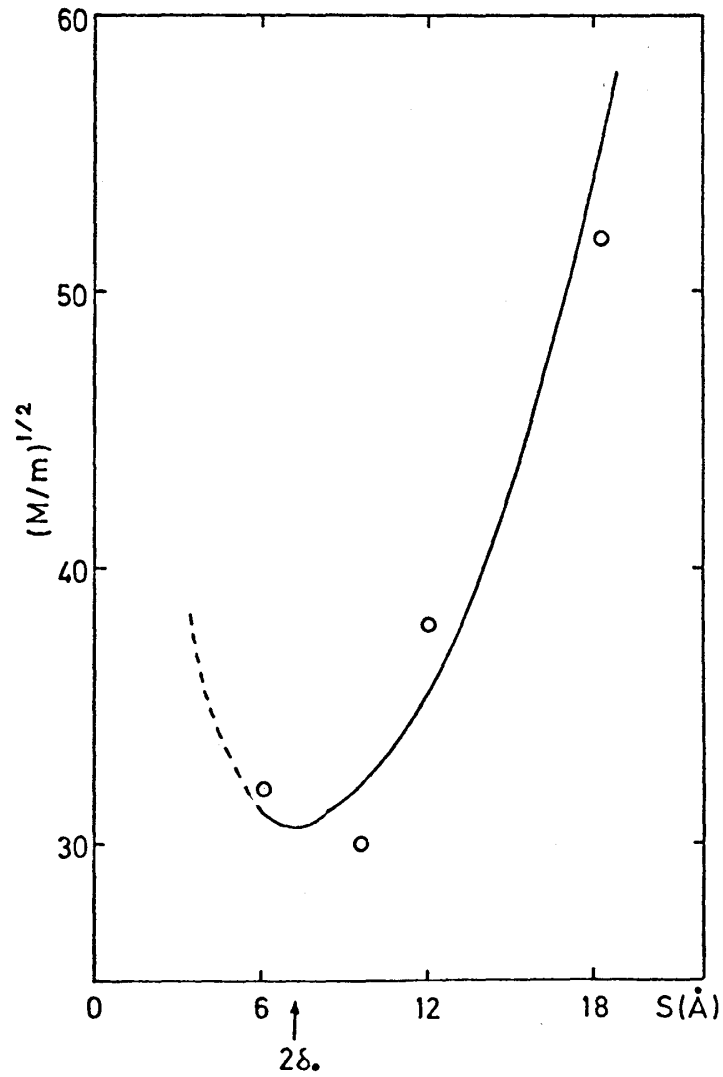


図 19.

意味をもたない (LD モデルでは層の厚みを無視している) し、異方性が挿入された分子の種類に全く依らないということも考えにくい。これらのことは今後の研究課題であらう。

5.3 比熱のとび ΔC

前に述べたように、LDモデルは T_{c0} 近傍では異方的 Ginzburg-Landau 理論に移行するが、上部臨界磁場とともに下部臨界磁場のデータを用いると、GLパラメータ κ 及び比熱のとび ΔC を求めることができる。

異方的 GL 理論²⁷⁾ によれば κ は

$$\kappa_{//} = (mc/2e\hbar\epsilon) (\beta/2\pi)^{1/2} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \kappa_{\perp} &= (mc/2e\hbar) (\beta/2\pi)^{1/2} \\ &= \epsilon \kappa_{//} \end{aligned} \quad (17)$$

のように定義される。ただし $H_c = (4\pi/\beta)^{1/2} |\alpha|$ である。Vortex 構造は図 20 に示すようなもので、 κ は通常の実現では

$$\kappa_{\perp} = \lambda/\xi \quad (18)$$

$$\kappa_{//} = ((\lambda/\epsilon)\lambda)^{1/2} / (\xi\xi_z)^{1/2} \quad (19)$$

のように表わされる。ここで、通常のように $\lambda(T) = \lambda(0) (1 - T/T_{c0})^{-1/2}$ と仮定する。これらのパラメータを使うと、 $H_{c2//}$ 、 $H_{c1//}$ は T_{c0} 近傍では次のように与えられる。

$$H_{c2//} = \sqrt{2} H_c \kappa_{//} \quad (20)$$

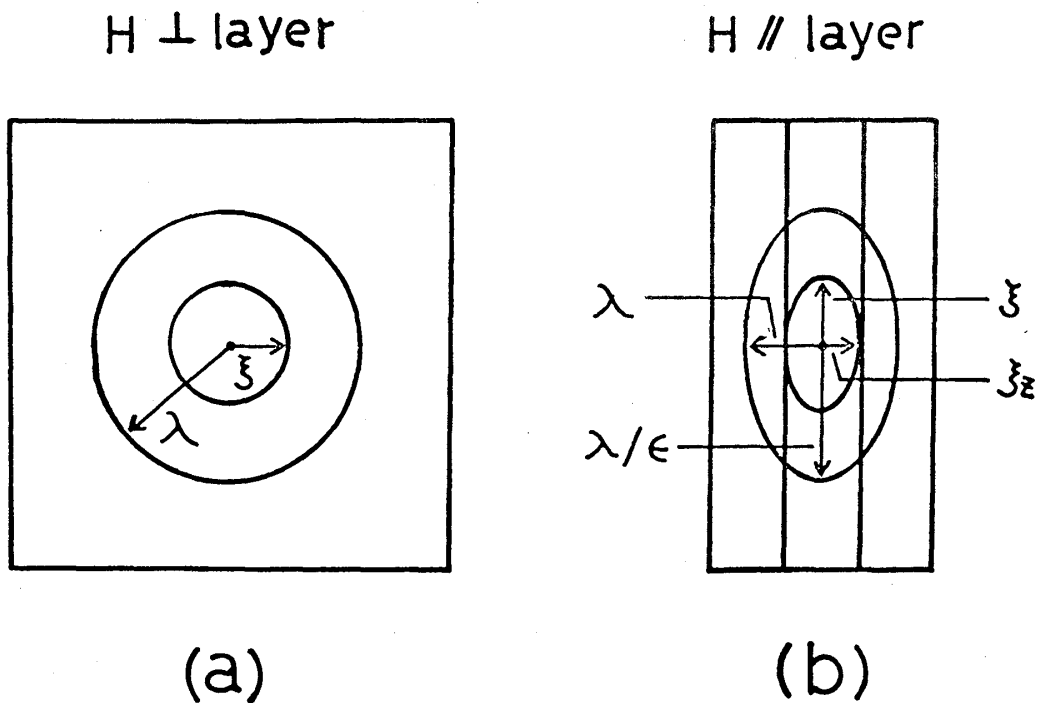


図 20.

西田昭彦

$$H_{c1//} = \sqrt{2}H_c \frac{\ln \kappa_{//}}{2 \kappa_{//}}, \quad \kappa_{//} \gg \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (21)$$

ここで式(20), (21)より H_c を消去すると

$$\left. \frac{dH_{c2//}}{dT} \right|_{T_{co}} / \left. \frac{dH_{c1//}}{dT} \right|_{T_{co}} = 2 \kappa_{//}^2 / \ln \kappa_{//} \quad (22)$$

となり, これは $\kappa_{//}$ を実験的に与える式となっている。さらに, 熱力学関係式

$$\left(\left. \frac{dH_c}{dT} \right|_{T_{co}} \right)^2 = \frac{4 \pi \Delta C}{V T_{co}} \quad (23)$$

を式(20)とともに用いると

$$\Delta C = \frac{V T_{co}}{4 \pi} \frac{1}{2 \kappa_{//}^2} \left(\left. \frac{dH_{c2//}}{dT} \right|_{T_{co}} \right)^2 \quad (24)$$

を得る。これは, T_{co} における比熱のとび ΔC を磁場特性から評価する式となっている。

$\text{TaS}_2(\text{pyridine})_{1/2}$ の測定データをこれらの式に代入して得られたパラメータを Table I に示した (T_{co} としては T_{co}^* を採用した)。 ΔC の値は, 43.3 (mJ / mole K) と評価されるが, これは比熱測定³¹⁾ から直接求めた値 28.8 (mJ / mole K) と大きくは異なっていない。試料によるバラつきや, 有機物を挿入した化合物における不均一性の存在などを考慮すれば, この結果は異方的 Ginzburg-Landau 理論を用いた解析の正当性を示しているといえる。

5.4 2次元の振る舞い

これまで T_{co} 近傍において実験結果と LD モデル又は有効質量モデルとの比較を試みてきたが, より低温測では ξ_2 が短くなるため, 式(1)にもどらなくてはならない。er R.A. Klemm et.al.²⁴⁾ は, この式に基づいて議論した結果, $H_{c2//}$ がある温度 T^* で発散することを示した。彼らによれば, Pauli paramagnetic limiting 効果と, spin-orbit scattering を無視すると, $H_{c2//}$ は大きな磁場のもとでは,

$$H_{c2//}^2(T) = \frac{\hbar^2 c^2 m}{4 M e^2 S^4 [1 - S^2/2 \xi_z^2(T)]} \quad (25)$$

によって与えられる。したがって T^* は

$$\xi_z(T^*) = S/\sqrt{2} \quad (26)$$

によって定義される。彼らは T^* における $H_{c2//}$ の発散は、超伝導の vortex が充分小さくなって金属層の間隙に丁度はいり込んでしまい、超伝導を抑制する機構としての orbital 効果が効かなくなることによると説明している。そしてこの結果は、 $T < T^*$ のような低温ではじめて層状化合物が、Josephson 結合をした 2 次元超伝導体としての振る舞いを露わにすることを強く示唆している。

$\text{TaS}_2(\text{pyridine})_{1/2}$, $\text{TaS}_2(\text{aniline})_{3/4}$ についてこの T^* を評価してみると、それぞれ 1.76 K ($t^* = 0.54$), 2.97 K ($t^* = 0.84$) であるが、実験した温度範囲では、 $H_{c2//}$ の上向き傾向はみられない (ピリジンの場合の T_{c0} 近傍における正の曲率は、 T^* より充分上の温度領域に限られており、Klemm の理論では説明できない)。

下部臨界磁場についても $T < T^*$ の温度領域で GL 理論からのずれが予想されている。L. N. Bulaevskii²⁵⁾ は、 $\xi_z \ll S$ では $H_{c1//}$ が

$$H_{c1//} = \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} \frac{\phi_0}{4\pi\lambda^2} \ln \frac{\lambda}{S} \quad (27)$$

によって与えられることを示した。しかし、 κ の大きい超伝導体では GL 理論よりわずかに小さくなるだけである。これに対して、N. Boccara et al.²³⁾ は $T < T^*$ で $H_{c1//}$ は非常に大きくなることを予想している。彼らは (1) 式で $\eta = 0$ としたときの非摂動解 ψ_0 を、第 1 近似としてギプスの自由エネルギーの計算に用い

$$H_{c1//} = \frac{\phi_0}{\sqrt{2}\pi} \frac{\epsilon}{S\lambda} \quad (28)$$

となることを示した。

$\text{TaS}_2(\text{pyridine})_{1/2}$ の $H_{c1//}$ は図 11 に示したように低温側でほとんど直線的に変化しており、上向き傾向はみられない。又、図に一点鎖線で示したのは、L. N. Bulaevskii によ

西田昭彦

る式(27)に、 T_{c0} 近傍で求めたパラメータを入れて予想される理論であるが、ずれはわずかである。

$TaS_2(aniline)_{3/4}$ の $H_{c1//}$ は図 17 に示したように一貫して上向き傾向を示しているが $t \sim 1$ では GL 理論の予想(一点鎖線)に漸近していくように見える。アニリンの場合、 T^* が T_{c0} に非常に近いいためピリジンの場合とは異なった振る舞いを示す可能性が考えられるが、さらに結論的なことを言うには、より均一な試料で、より低温、或いは高磁場における測定が必要である。

謝 辞

この報告をまとめるにあたって常に適切なる御指導をいただきました吉岡英教授に感謝いたします。又、研究員の柏原泰治氏には多大なる御協力をいただきましたことを感謝いたします。その他 L 研のスタッフ及び大学院研究生の方々、低温室の方々には少なからぬ御助力をいただきました。

References

- 1) F. R. Gamble, F. J. Disalvo, R. A. Klemm and T. H. Geballe: Science **168** (1970) 568.
- 2) W. A. Little: Phys. Rev. **A134** (1964) 1416.
- 3) J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer: Phys. Rev. **108** (1957) 1175.
- 4) D. W. Murphy, F. J. Disalvo, G. W. Hull Jr., J. V. Waszczak, S. F. Mayer, G. R. Stewart, S. Early, J. V. Acrivos and T. H. Geballe: J. chem. Phys. **62** (1975) 967.
- 5) D. E. Prober, M. R. Beasley and R. E. Schwall: Phys. Rev. **B15** (1977) 5245.
- 6) P. de Trey, Suso Gyax and J.-P. Jan: J. Low Temp. Phys. **11** (1973) 421.
- 7) J. A. Wilson and A. D. Yoffe: Adv. Phys. **18** (1969) 193.
- 8) F. R. Gamble, J. H. Osiecki, M. Cais, R. Pisharody, F. J. Disalvo and T. H. Geballe: Science **174** (1971) 493.
- 9) G. S. Parry, C. B. Scruby and P. M. Williams: Phil. Mag. **29** (1974) 601.

- 10) F. R. Gamble and B. G. Silbernagel: *J. chem. Phys.* **63** (1975) 2544.
- 11) F. R. Gamble, J. H. Osiecki and F. J. Disalvo: *J. chem. Phys.* **55** (1971) 3525.
- 12) B. C. Tofield and C. J. Wright: *Solid State Commun.* **22** (1977) 715.
- 13) A. H. Thompson: *Nature* **251** (1974) 492.
- 14) O. V. Lounasmaa: "Experimental Principles and Methods below 1K" (Academic Press. London and New York. 1974).
- 15) J. E. Zimmerman, Paul Thiene and J. T. Harding: *J. appl. Phys.* **41** (1970) 1572.
- 16) T. Ohtsuka, T. Fujita, H. Suzuki: *Butsuri* **26** (1971) 745 [in Japanese].
- 17) H. A. Leupold, F. Rothwarf, J. J. Winter, J. T. Breslin, R. L. Ross, T. R. AuCoin and L. W. Dubeck: *J. appl. Phys.* **45** (1974) 5399.
- 18) H. Fernández-Morán, M. Ohtsuki, A. Hibino, C. Hough: *Science* **174** (1971) 498.
- 19) J. A. Woollam, R. B. Somoano: *Phys. Rev.* **B13** (1976) 3843.
- 20) T. L. Francavilla and F. L. Carter: *Phys. Rev.* **B14** (1976) 128.
- 21) D. E. Prober, Ph. D. thesis (Harvard University, 1975) (unpublished).
- 22) W. E. Lawrence and S. Doniach: "Proc. 12th Int. Conf. Low Temp. Phys. Kyoto 1970" (Academic Press Japan).
- 23) N. Boccara, J. P. Carton and G. Sarma: *Phys. Letters* **A49** (1974) 165.
- 24) R. A. Klemm, A. Luther and M. R. Beasley: *Phys. Rev.* **B12** (1975) 877.
- 25) L. N. Bulaevskii: *Zh. eksper. teor. Fiz.* **64** (1973) 2241.
translation: *Soviet Physics-JETP* **37** (1973) 1133.
- 26) R. C. Morris and R. V. Coleman: *Phys. Rev.* **B7** (1973) 991.
- 27) D. R. Tilley: *Proc. Phys. Soc. (London)* **85** (1965) 1177.
- 28) D. A. Whitney, R. M. Fleming and R. V. Coleman: *Phys. Rev.* **B15** (1977) 3405.
- 29) A. L. Fetter and P. C. Hohenberg: in "Superconductivity", edited by R. D. Parks (Marcel Dekker, New York, 1969) p. 872.
- 30) L. N. Bulaevskii: *Uspekhi fiz. Nauk* **116** (1975) 449.
translation: *Soviet Physics-Uspekhi* **18** (1976) 514.
- 31) R. E. Schwall, G. R. Stewart and T. H. Geballe: *J. Low Temp. Phys.* **22** (1976) 557.