

# Pb<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> における機械的振動で誘起された電気抵抗の異常

小 原 幸 三

(受理 昭和55年 5 月31日)

## ANOMALOUS ELECTRICAL RESISTANCE OF SUPERCONDUCTOR Pb<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> INDUCED BY MECHANICAL VIBRATION

Kozo OBARA

### abstract

Temperature dependence of electrical resistance of Pb<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> was measured from room temperature to 4.2K. Anomalous temperature dependences of resistance were observed at near 200K, 80K and below 50 K.

Anomalies were due to an amount of Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> at 200K, and other anomalies were dependent on mechanical vibration and cooling rate below 50K. These were not observed in the result of the measurement without vibration. Samples contained no Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> exhibited anomalies in the only measurement with vibration. Mechanical vibration dependences of the critical temperature of superconductivity were the same as the case of static pressure.

These were related to the ordered arrangement of atoms induced by stress.

### 1. 緒 言

Pb<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> は Chevrel 化合物と言われ、Pb を Sn, Cu, 稀土類金属などで置換でき、1971年フランスの Chevrel<sup>1)</sup>等によって発見された。以来多くの興味ある性質を示す実験が報告されている<sup>2)</sup>。

1972年 Matthias<sup>3)</sup>等により、高臨界温度をもつ超伝導体であることが見出され (Pb<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> ≈ 13.7K)、翌年には、現在発見された超伝導物質の中で最高の臨界磁場 (≈ 700K Oe) を持つことが、Fischer<sup>4)5)</sup>等によって報告された。さらに、1975年に同じく Fischer<sup>6)</sup>等によって、格子点上に 7 ~ 10% の稀土類磁気イオンを含む Chevrel 化合物が見出され、1977年には、超伝導体中の磁気相転移が発見され超伝導体中での長距離磁気秩序に関する実験が、中性子回折を使って行なわれた<sup>8)</sup>。本研究では、表記化合物の室温から 4.2K までの、抵抗の温度依存性を測定し低温で機械的振動に依存する抵抗の異常が見出されたので報告する。この異常は、高臨界温度超伝導体に特有な格子不安定性に関連があるので、A-15型化合物に対するモデル<sup>9)</sup>をもとにして現象論的に考察した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料作製

試料は、気相反応によって合成した。99.99% の PbS (粒径 2 ~ 3 μm)、99.9999% の S (粒状)、99.97% の Mo (粒径 3 μm) を、モル比で 1 : 7 : 6 に計量し、メノウ鉢で 2 時間粉砕する。これは、イオウを他の化合物と一様な混合状態にするために行なう。この後、不透明石英管に 5 × 10<sup>-6</sup> mmHg 以下の圧力で真空封入し熱処理を行なう。熱処理の過程は、以下の如くである。

第一段階 Mo の硫化を行なう。温度は、石英アンプルの安全性より内圧を 2atm にするため一端を S の沸点 (444.6°C) よりわずかに高く 470°C とし、もう一端の試料部は、反応を早めるために 575°C とした。この状態で、15 時間保持する。

第二段階 低温部に S がいないことを確認して、アンプル全体を 850°C まで加熱し、20 時間以上保持する。この段階で Chevrel 化合物にはいるが、未反応物質もあり、Pb の含有量も不足している。

第三段階 未反応物質を反応させ、相互拡散を十分に行なわせるために 1000°C ~ 1100°C で 10 時間加熱

する。

第四段階 アンプルを炉より取出し水冷する。合成されたものを、再度メノウ鉢で粉碎し  $10\text{ton}/\text{cm}^2$  の圧力で  $9\phi \times 1(\text{mm}^3)$  の disk に形成した後、 $5 \times 10^{-5}\text{mm Hg}$  以下の圧力で石英管に封入する。

第五段階 焼結過程での粒界拡散を十分行なわせるために、 $1050^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$  で5時間加熱する。この時、試料部がアンプル中で最低温度になるように他端の温度を  $10^\circ\text{C}$  程度高く保つことが重要である。アンプルを急冷し、disk を適当な大きさにカットして測定試料とする (Fig. 1)。

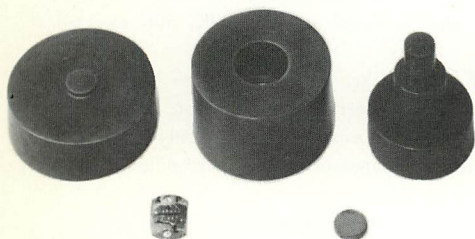


Fig. 1 Samples on the cooper holder, a sintered  $\text{Pb}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  disk ( $9\phi \times 1\text{mm}^2$ ) and instruments for sintering.

## 2.2 測定装置

抵抗測定は、 $1 \times 1 \times 7(\text{mm}^3)$  の試料を直流四端子法で測定した。電極として導電性ペースト(アルゼライト)を薄く塗り、乾燥してからウッドメタルでヒューズ線( $0.2\phi$ ,  $0.5\text{A}$  定格)をハンダ付けし電圧端子面積は  $0.3\phi$  程度にできるだけ小さくけた。電流端子は、端面に広く一様につけた。測定装置に取り付けやすいように  $0.5\text{mm}$  厚さの銅板に、電気絶縁と熱伝導を兼ねた絶縁ワニス (GE7031) で接着した。

温度は、低温冷凍機 (クライオメック)<sup>10)</sup>によって、室温から  $9\text{K}$  まで  $5 \sim 6$  時間かけて変化させた。この装置は、断熱膨張弁の構造より基本振動数  $2.4\text{Hz}$  のパルス状の機械的振動を併っており、冷却時は常にこの振動が試料に加えられている。

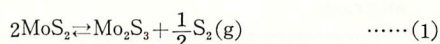
測定はすべて  $5\text{mA}$  一定で行ない、電圧は直流増幅器の出力として取出し  $X$ - $Y$  レコーダの  $Y$  軸に入れ、温度は校正された熱電対 ( $\text{Au}_{99.93}\text{Fe}_{0.07}$  ークロメル) で測定し出力を  $X$  軸に直接入れた。  $77\text{K}$  以下では、冷却速度を変えながら測定した。抵抗の微少な変化は、

基準電圧発生器で直流分を打消して、その差を増幅し記録した。超伝導への転移温度のみを測定する場合は、液体ヘリウムによって測定した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 $\text{Pb}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 合成時の不純物

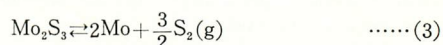
$\text{Pb}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  合成時に生じている不純物は、 $\text{Mo}_2\text{S}_3$  と  $\text{MoS}_2$  であることが  $X$  線回折により認められた。  $\text{MoS}_2$  は、結晶学的に多形であるが、本実験では、 $2\text{H-MoS}_2$  を生じていた。さらに、 $\text{MoS}_2$  は昇華により(1)式のように解離する。



系の蒸気圧は、(2)式で与えられる。

$$\log P = -16624T^{-1} + 5.92 \quad (P: \text{atm}) \quad \cdots (2)$$

一方、 $\text{Mo}_2\text{S}_3$  は、(3)式により解離し、蒸気圧は、(4)式となる。



$$\log P = -20400T^{-1} + 8.93 \quad (P: \text{atm}) \quad \cdots (4)$$

$\text{PbS}$  の蒸気圧は(5)式で与えられる。

$$\log P = -11243T^{-1} + 7.20 \quad (P: \text{atm}) \quad \cdots (5)$$

この値は、 $1050^\circ\text{C}$  で  $38\text{mmHg}$  になるが、他の硫化物と比較し非常に大きいために、Chevrel 化合物では、 $\text{Pb}_2\text{S}$  が化学量論比からずれやすい。

以上により、不純物としては、温度が低い場合は  $\text{MoS}_2$  を、高い場合は  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  を生じやすい。これらの量は、アンプル内の  $\text{PbS}$  と解離した  $\text{S}$  の圧力に依存する。目的の組成より  $\text{Mo}$  の量を多くすると、不純物の生成は少なくなるが、完全になくすることはできなかった。

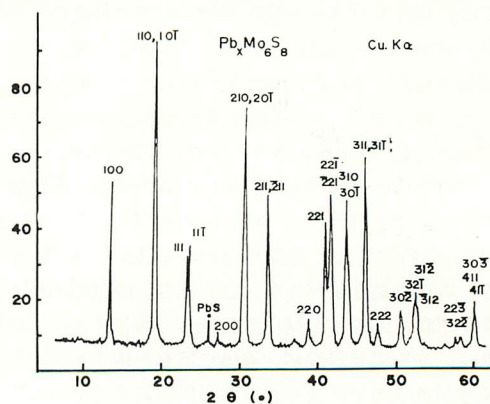


Fig. 2 A X-ray diffraction pattern of  $\text{Pb}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ .

た。また、試料部の温度をアンブル中で最低にして、Pbの拡散をなくすことも効果的であった。

### 3.2 格子定数

Pb<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>は、空間群 R $\bar{3}$ に属し、6f-Siteに Mo と S, 2c-Siteに S, a-Siteに Pb が、位置している。結晶格子の特徴は、Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>を面心立方格子に近いクラスターと見なせば、これを1個の原子とする CsCl型に近い格子と見ることができる点にある。実際には、Moの正八面体の直径(3.83Å)がS<sub>8</sub>の複格子の辺(3.46Å)より大きいので、クラスター内に歪みを生じている。また、クラスターは三回軸の回りに約25°回転した配置をとっている。クラスター間の空間は、菱面体軸に沿って原子の侵入し得る領域が直線的にのびている。CsCl型から菱面体晶への歪みは、最近接クラスター間の Mo-Mo, S-S の結合を減らし、クラスター間の Mo-S 結合における 4d-3p 結合の最適化に起因している<sup>11)</sup>。

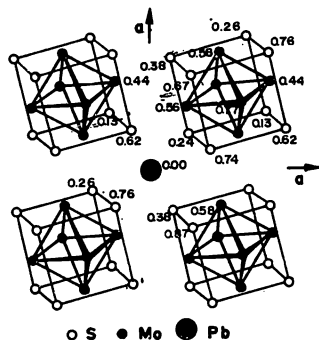


Fig. 3 Projection of the structure, of Pb<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> along the rhombohedral axis. The heights of the enumerated atoms are given as fractions of the unit cell parameter.

本研究では、粉末集中法によるX線回折を行ない、格子定数と強度比を求めChevel<sup>12)</sup>等のデータと比較した (Table 1)。

面間隔には差はないが、回折強度比が高角側で異っている。これは回折強度が(5)式

$$I \propto J \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \cdot \frac{1}{2 \sin^2 \theta \cdot \cos \theta} |F|^2 A(\theta) \quad \dots (5)$$

(J: 定数)  
(θ: 回折角)

で表現されるので  $|F|^2$  の差が、原因である。Fは構造因子であり、単位胞内での原子座標と占有確率に依存する量である。したがって、原子座標と占有確率が、Chevel 等の結果と異なることになる。Marezio 等<sup>13)</sup>

Table. 1 Pb<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> X-ray diffraction data of R.Chevel et al.<sup>11)</sup> and present work

hkl	R.Chevel et al. α obs I/I <sub>0</sub>		present work α obs I/I <sub>0</sub>	
100	6.549	47	6.564	53
{110 10 $\bar{1}$ }	4.622	100	4.646	100
111	3.805	31	3.821	30
11 $\bar{1}$	3.769	34	3.771	34
200	3.268	5	3.274	5
210	2.931	41	2.931	43
20 $\bar{1}$	2.917	95	2.908	78
211	2.690	5		
{21 $\bar{1}$ 211}	2.664	68	2.671	50
220	2.321	18	2.327	11
2 $\bar{2}$ 0	2.298	3		
221	2.196	63	2.206	42
{22 $\bar{1}$ 221}	2.170	73	2.176	50
{310 30 $\bar{1}$ }	2.068	71	2.076	49
311	1.982	7		
{31 $\bar{1}$ 3 $\bar{1}$ 1}	1.968	89	1.973	64
222	1.906	17	1.910	9
30 $\bar{2}$	1.804	28	1.807	13
321	1.759	4		
32 $\bar{1}$	1.749	13		
31 $\bar{2}$	1.742	27	1.746	19
3 $\bar{1}$ 2	1.739	30		
400	1.634	4	1.637	1
322	1.599	6	1.605	3
410	1.589	2		
{32 $\bar{2}$ 223}	1.580	11	1.585	5

Table. 2 Coordinates and occupancy of Mo, S, Pb in Pb<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> unit cell.

	Mo	S(1)	S(2)	Pb
X	0.2273	0.3832	0.2424	0.0
Y	0.4159	0.1259	0.2424	0.0
Z	0.5617	0.7429	0.2424	0.0
Occupancy	1.00	1.00	0.75	0.92

によると、a-SiteのPbは92%、2c-SiteのSは、75%程度しか占有されていないために化学量論比からのずれがかなり存在している。

### 3.3 電気抵抗の温度依存性

一般に焼結体よりバルクの抵抗率を求めるのは、抵

抗が空隙率と粒界の性質に著しく影響されるために非常に困難である。したがって、本実験では、すべて抵抗値で記述し適宜パラメータを記入することにした。

Chevrel 化合物 ( $M_xMo_6S_8$ ) では、金属元素Mのイオン半径によって、二つの群に分けられる。Pb, Ca, Ba. 等のイオン半径の大きな群では  $x$  の値は 1.2 に近く固溶範囲は狭い。しかし、超伝導転移温度への影響は強い。一方、Cu, Co, Ni, Fe 等のイオン半径の小さい群では、 $x$  はかなり広い範囲で変化し Cu では、 $1.8 \leq x \leq 4$ , Co では  $1.32 \leq x \leq 2$  にわたって変化している。これらの元素は、結晶格子内の Vacant Channel の 2 種の位置に存在する。 $x$  が小さい時は、a-Site(0, 0, 0) を占め、 $x$  が増すにつれて 3d-Site( $1/2, 0, 0$ ) も占めるようになり、低温では結晶の相転移も見出される<sup>14)</sup>。

本研究では、200K, 80K, 30K 付近に再現性のある異常な温度依存性が見出された (Fig. 4)。

現存までのところ、 $PbMo_6S_8$  に関して、結晶の相変態は観測されていないので、上記 3 点での異常について次の点を考慮して考察した。

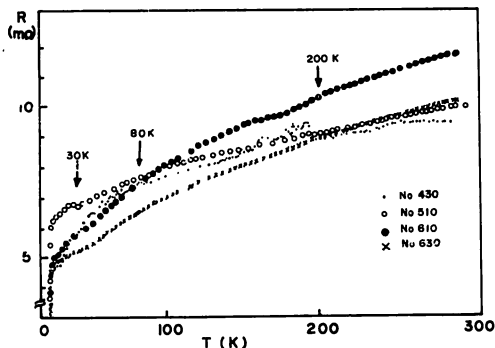


Fig. 4 Temperature dependences of the electrical resistance of  $Pb_2Mo_6S_8$  from room temperature to 4.2K.

- 1) 原材料に含まれている不純物、時にイオン半径の小さい元素による相変態
- 2) 合成段階で生じた不純物による抵抗変化
- 3) 焼結段階での組成の不均一による抵抗変化
- 4) Chevrel 化合物自体の性質

1)に関しては、原料の Mo 中に 0.02% の Fe が混入していたが、X線回折の結果では、 $Fe_2Mo_6S_8$  によるピークはなく、局所的に相変態をおこす原因にはならない。しかし、結晶学的に  $PbMo_6S_8$  の形で安定化され、3d-Site を Fe が占有しているなら、微量であっても Snoek ピークによる相変態の可能性はある。この場合は、低

周波での内部摩擦を測定することが必要である。

2)に関しては、 $MoS_2$ ,  $Mo_2S_3$ ,  $PbS$  が主な不純物である。 $MoS_2$ ,  $PbS$  は、半導体であるが、 $Mo_2S_3$  は金属的振舞をする。Flükiger によると  $Mo_2S_3$  は 200K と 100K 付近に変曲点がある。 $PbMo_{6-x}S_8$  の単結晶では、200K 付近に異常はなく 50K 付近に変曲点がある。50K 以下では、直線的に抵抗が変化しているとする報告もある<sup>15)</sup>。本研究でも、 $Mo_2S_3$  の量によって 200K での異常は大きさを変えているが、 $Mo_2S_3$  が抵抗増加するのに対し、逆に  $Pb_2Mo_6S_8$  の抵抗は減少していた。このような試料は 30K 以下でも異常が認められる。

3)に関しては、アンプルの温度分布に依存し、試料部の温度が高いと、Pb が蒸発するために表面での組成が異なり、 $Mo_2S_3$ ,  $MoS_2$  の量が多くなる。したがって抵抗の温度依存性は、中心部では、前述の単結晶の結果に近く、外周部では 50K 以下で抵抗増加の傾向がみられる。

4)に関しては、 $PbMo_6S_8$  の相図がまだ提案されていないため  $x$  の変化に対して、相変態の有無は明確でない。しかし、結晶構造の特異性のために新しい実験事実が見出されつつある<sup>16)17)</sup>。

### 3.4 機械的振動による電気抵抗の影響

70K 以下における抵抗の温度依存性は、機械的振動の有無、冷却速度に依存する (Fig. 5)。

冷却は、低温冷凍機を使っているため、基本振動数 2.4Hz から数 KHz に及ぶ振動が試料に加えられ加熱

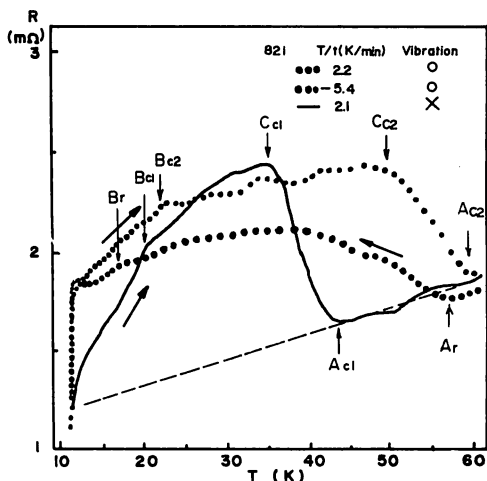


Fig. 5 Anomalous temperature dependences of the electrical resistance of  $Pb_2Mo_6S_8$  induced by mechanical vibration. (r: refroidissement, c: chauffage)



Table. 3 Mechanisms of inner friction for non-magnetic sintering materials. (Except thermal conductivity, reflection, thermal relaxation phenomena)

Elastic inner friction	Diffusion	Ordered arrangement caused by stress (alloys, $f_m < 1$ Hz)
		Variation of distribution caused by stress (alloys, C in Fe)
	Electolon—Viscosity of electron gas (single, poly crystals)	
Inelastic inner friction	Plastic deformation (single, poly crystals)	
	Slip of grain boundary (single, poly crystals)	
	Ideal Hysteresis (Al, $Al_2O_3$ , $SiO_2$ et al)	

の時のみ冷凍機を上めて振動のない状況の実験ができた。70K 以下の挙動の特徴は次の点にある。

1) 冷却時に、Ar 点で抵抗が上昇し、Br 点で抵抗の急激な減少がある。Ar 点は、冷却速度に依存し冷却が遅いと低温部へ移行する。Br 点は、冷却速度が速い時のみ明確になる。抵抗変化の大きさは、冷却速度が遅い程大きくなる。液体ヘリウムを使い、振動のない場合の実験には、異常を生じない。

2) 加熱時は、振動がある場合 Bc<sub>2</sub> 点で抵抗の急激な増加がおさえられ、Cc<sub>2</sub> 点で減少し Ac<sub>2</sub> 点で完全に回復する。振動がない場合、全体的に「変態点」が、低温側へ移行する。

これらの原因として次の点が考えられる。

A) 試料部と温度計測部の温度差の影響

B) ミクロな現象による内部摩擦の影響

A) については、2 組の熱電対を使って実測した結果、0.5K 以内だった。一方 B) では、粉末焼結体に磁性元素を含まず磁区等による超音波の吸収がない場合、内部摩擦の原因として (Talbe 3) にあげるものが考えられる。ここで内部摩擦とは超音波と限らず 1Hz 以下の低い振動数から  $3 \times 10^{10}$  程度のマイクロ波超音波までの広い範囲にわたる固体の機械振動減衰の原因をさしている。

1) の項で、抵抗変化の大きさが、速度に依存しているのは、緩和型の現象を暗示している。冷却速度が、速い場合、結晶粒子、粒界に加わる応力は、振動による効果と、熱収縮による効果が合わさったものであり、Ar 点の現象は応力による析出物と固溶体間の相互作用または、応力による介在型原子の規則配置が考えられる。本研究では、装置上、振動の効果と冷却速度の効果を分離できない欠点があるため、単一の緩和現象であるかどうかは決定できない。Br 点は、Ar 点で生じた状態の中に微細な構造が存在することを暗示している。特に超伝導転移直前に抵抗の増加があることが、注目される。これは、単結晶による Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> の実験

においても観測されている<sup>18)</sup> (ただし振動は伴っていない)。

2) の項では、明確に緩和現象が認められる。したがって振動による応力が存在する限り、加熱時においても変態した状態は保持されている。振動がない場合、回復は早く、高温部の変態前の温度依存性を直線的に延長した点まで回復し、Flükiger 等が報告<sup>15)</sup> している低温部の直線的温度依存性と関連している。

### 3.5 超伝導転移付近における振動の影響

Fig. 6 に転移温度付近での振動の影響による抵抗の変化を示す。振動を伴わない、液体ヘリウムを用いて

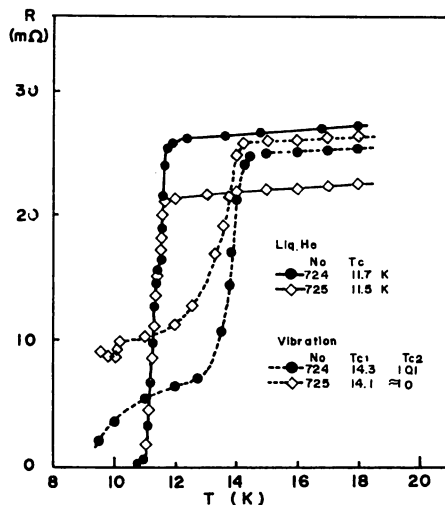


Fig. 6 Mechanical vibration dependences of the electrical resistance near the superconductive transition.

の測定では、転移は鋭い。一方、冷凍機による振動を伴う場合は、二段階の変化をしている。特に転移温度は、振動を伴う場合 2.6K も高くなっている。これは局所的応力により結晶内の原子配列が変化し、超伝導に都合の良い状態が出現したと考えられる。しかし、一部分は、むしろ、転移温度が約 1.5K 下がっており、

逆の現象を生じている。この相異は重要な意味を持っている。先ず、液体ヘリウムを用いての測定結果より試料内部での組成の違いはほとんどない(粒界付近では極微量の組成変化が考えられる)。この状態での振動による変化は、電圧端子間の60%にも及んでいるために、粒界付近のみが応力によって変化しているとは考えられない。むしろ、粒子内部での応力による原子再配列があり、粒界付近は不純物のために再配列を受けにくい、異なった形の再配列が生じているのだろう。diskの中心部であるNo724に対する、より周辺部に近いNo725との差は、焼結時の圧力分布の差、組成分布の差に対応している。Sheltonの $T_c$ の圧力効果の結果<sup>19)</sup>によると、6Kbarまで、 $dT_c/dP$ は正であり $T_c$ の最高値は、14.2Kに達し、その後、圧力に対し直線的に減少している。試料によっては、最初から単調に減少しているものもある。これらの結果は、本研究の結果とも一致しており興味深い。

#### 4. 総 括

$Pb_2Mo_6S_8$ の超伝導は、電子-格子相互作用が原因であるので $T_c$ はAllenとDynesが提案<sup>20)</sup>した(7)式に従うだろう。

$$T_c = \frac{\langle Q \rangle}{1.20} \exp \left\{ -\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)} \right\} \dots\dots(7)$$

ただし

$$\langle Q \rangle \equiv \frac{\int \alpha^2 F dQ}{\int \frac{\alpha^2 F}{Q} dQ} \dots\dots(8)$$

$$\lambda \equiv 2 \int_0^\infty \frac{dQ \alpha^2 F}{Q} \dots\dots(9)$$

ここで、 $\mu^*$ は電子間のクーロン相互作用のパラメータ $\langle Q \rangle$ はフォノン周波数の平軸値で、 $\lambda$ は電子フォノン結合定数である。 $\langle Q \rangle$ と $\lambda$ は、トンネリングによるフォノン・スペクトルのデータがあれば、直接計算できる。(7)式によると、 $T_c$ を上げるには、 $\lambda$ が大きいたることが必要である。 $\lambda$ は、フォノン・スペクトルの形に依存し $\lambda$ を大きくするには、低周波フォノン(Low Lying frequency)の強度が強いことが必要である。

A-15型の $T_c$ が高いことも(7)式で説明され<sup>21)</sup>、それによると、電子の状態密度に鋭いピークがあること、または、Fermi面のネスティングによる特定フォノン・モードのソフト化が、原因であるとされている。A-15型における三つの互いに直交するNb原子の一次

元鎖は、高い状態密度の原因であり、また、Peiels転移による格子不安定性を引き起こす特定フォノン・モードのソフト化の原因でもある。このことは、結晶格子が不安定であることが、超伝導にとって必要であることを示すが、結晶の相転移はフォノン・スペクトルを安定な形に変えるために $T_c$ を下げることになる。すなわち、超伝導と結晶の相転移は競合しているのである。

$Pb_2Mo_6S_8$ の中性子回折によるフォノン・スペクトルのデータ<sup>22)</sup>は、5meVの低いエネルギー領域にピークがあり、 $\lambda$ を大きくしている。Barder等<sup>23)</sup>によると、このピークは、三回対称軸に沿うPbによるモードであると報告されている。格子不安定性は、2H-NbSe<sub>2</sub>などでは、Charge-density-waveの形で起こっている。これは、電子が、少数のフォノン・モードと結合しているためである。格子不安定性をおさえ、かつ、 $\lambda$ を大きくするには、電子を多くのフォノン・モードと結合させ、電子フォノン相互作用のフェルミ面上での平均値を上げることが必要である。クラスターを含んだ複雑な結晶構造は、多くのフォノン・モードと電子が結晶するには、好都合である。このため $PbMo_6S_8$ では相変態がなく、 $T_c$ が高いものと考えられる。Little<sup>24)</sup>は、金属クラスターを1個の原子として構成される理想的な結晶の対称性を持った巨大な単位胞をつくることを提案している。このモデルは、有機金属について実験され、今年(1980年)2月に(TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の単結晶が12Kbarの圧力下で0.9K以下の超伝導転移温度を持つことが、発表された<sup>25)</sup>。これは、金属-超伝導転移でなく、絶縁体-超伝導転移のように見えることから、新しいメカニズムによる最初の超伝導かもしれない。

現段階では、 $Pb_2Mo_6S_8$ の振動で誘起された抵抗異常の原因は、いかなる応力による原子の再配列であるか判断できない。もっと、精密な内部摩擦の測定やトンネリングの実験等が、必要である。

終りに、本実験のために心良く低温冷凍機利用の便宜をはかっていただいた電子工学基礎講座の沼田正教授、大串哲弥助教授に、また、抵抗異常について熱心な討論をして下さった柘原健明助教授に、心から感謝いたします。

#### 参 考 文 献

- 1) R.Chevrel, M.Sergent, J.Prigent: J.Solid State Chem 3, 515 (1971)

- 2)  $\phi$ . Fischer Appl.Phys. 16, 1 (1978)
- 3) B.T.Matthias, M.Marezio, E.Corenzwiet, A.S.Cooper, H.E.Barz: Science 175, 1465 (1972)
- 4)  $\phi$ . Fischer, R.Odermatt, G.Bongi, H.Jones, R.Chevel, M.Sergent: Phys. Lett. 45A, 87 (1973)
- 5) R.Odermatt,  $\phi$ . Fischer, H.Jones, G.Bongi: J.Phys.C 7, L13 (1974)
- 6)  $\phi$ . Fischer, A.Treyraud, R.Chevrel, M.Sergent: Solid State Commun. 17, 721 (1975)
- 7) M.Ishikawa,  $\phi$ . Fischer: Solid State Commun.: 23, 37 (1977)
- 8) D.E.Moncton, G.Shirane, W.Thomlinson, M.Ishikawa,  $\phi$ . Fischer: Phys. Rev. Lett. 41, 1133 (1978)
- 9) M.Weger, I.B.Goldberg: Solid State Physis (Academic press 1973) 28, 2 (1973)
- 10) 阿久根忠博, 坂元渉, 大串哲弥, 沼田正, 鹿児島大学工学部研究報告 19, 99 (昭和52年)
- 11) L.F.Mattheis, C.Y.Fong: Phys.Rev.B 15, 1760 (1977)
- 12) R.Chevrel, M.Sergent, J.Prigent J.Solid State Chem. 3, 515 (1971)
- 13) M.Marezio, P.D.Dernier, J.P.Remeika, E.Corenzwiet, B.T.Matthias: Mat.Res.Bull. 8, 657 (1973)
- 14) R.Flukiger, A.Junod, R.Baillif, P.Spitzli, A.Treyraud, A.Paoli, H.Devantay, J.Muller: Solid State Commun. 23, 699 (1977)
- 15) R.Flukiger, R.Baillif, E.Walker: Mat.Res.Bull. 13, 743 (1978)
- 16) 小原幸三 日本物理学会第34回年会予稿集(1979) 30P—KH—9
- 17) 石野正弘, 武藤芳雄 日本物理学会第35回年会予稿集(1980) 29a—L—14
- 18) 能登宏七, 諸橋信一, 上村輝久, 石野正弘, 武藤芳雄 日本物理学会秋の分科会予稿集 (1979) P—H—3
- 19) R.N.Shelton: Superconductivity in d- and f-band materials (Plenum 1976) p 137
- 20) P.B.Allen, R.C.Dynes: Phys.Rev.B 12, 905 (1975)
- 21) M.Weger: J.Less Comm. Metals 62, 39 (1978)
- 22) S.D.Bader, S.K.Sinha: ref. 19p 209
- 23) S.D.Bader, S.K.Sinha: Phys. Rev.B 18, 3082 (1978)
- 24) W.A.Little: J.Less Comm. Metals 62, 361 (1978)
- 25) SCIENTIFIC AMERICAN 6, 44 (1980日本版)