

# 振動を有する小型冷凍機による超伝導臨界温度の測定

渡辺琢美・大串哲彌・沼田 正・穴山 武

(受理 昭和57年 5月31日)

## THE EFFECT OF SMALL MECHANICAL SHOCK ON THE SUPERCONDUCTING TRANSITION TEMPERATURE

Takumi WATANABE, Tetsuya ŌGUSHI, Tadashi NUMATA and Takeshi ANAYAMA

A superconducting transition temperature ( $T_c$ ) has been measured by a small refrigerator (Cryomech), which is constituted of a circulated Gifford—McMahon cycle and have a small vibration.

A resulted  $T_c$  was compared with that obtained by using liquid He without vibration.  $Nb_3Ge$  and  $NbN$  with high  $T_c$  was used as a sample and these were prepared by getter sputtering, C. V. D., and a magnetron sputtering method.

Results confirm that the mechanical vibration from the refrigerator lower  $T_c$  by  $\sim 2K$ .

This phenomenon seems concerned with a structural phase transition in a strong coupled superconductor and very important in the case of using a combination of a device with high  $T_c$  material and small refrigerator.

The data has been discussed in connection with the phase transition induced by hydrostatic pressure.

### 1. ま え が き

超伝導現象の工学的利用が広まるにつれて、高い臨界温度を有する超伝導デバイスの開発に伴い、その冷却方法として、いろいろな観点から小型冷凍機を用いる事が必要となってくる。

我々は、将来その様な要求に答える一つの手段として、ヘリウム循環式ギフォード—マクマホンサイクルによる小型冷凍機 (CRYOMECH GB-02) を用い、超伝導臨界温度の測定を行った。

また、超伝導材料としては、ゲッタースパッタ法、C. V. D 法、マグネトロンスパッタ法によって作成された高臨界温度を有する  $Nb_3Ge$ 、 $NbN$  膜を用い、液体ヘリウムで測定した場合と、冷凍機を用いた場合の臨界温度の差異を比較した。

この場合、特に問題となるのは、小型冷凍機を用いる場合に、これから発せられる振動の問題である。即ち、この振動が、超伝導体の臨界温度にどう影響を及ぼすかという事であるが、本実験において、冷凍機の発するパルスの微小振動が、超伝導遷移開始温度、 $T_{co}$  を  $0\sim 2k$  低下させる事が明らかになった。振動の程度は、装置の性質上、変化させる事が出来なかつ

たが、 $T_{co}$  の低下は、試料によって、また試料の製法によっても異なる。(一般に、ゲッタースパッタ法、非対称交流スパッタ法によって成膜された試料は、 $T_{co}$  の低下は少ない。)そして、振動系から取りはずされ、十分な時間の経過の後、室温に戻した試料を、振動を有しない液体ヘリウム冷却により  $T_{co}$  を測定すると、 $T_{co}$  は、完全に元の状態に回復する。

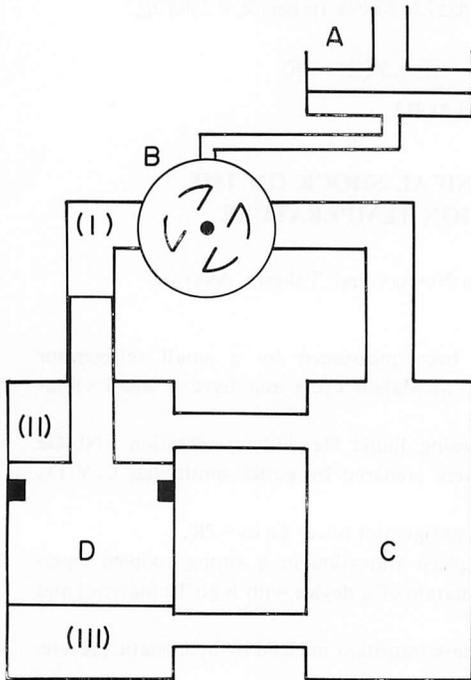
この現象は、強結合超伝導体特有の構造相転移及び圧力によって誘起される転移点の変化等との関連において興味ある問題の様に思われるし、又小型冷凍機—高臨界温度超伝導体の組合せから成る測定装置、あるいは応用装置においては、解決されねばならない問題の様に思われる。

今後、原因の解明と、超伝導体の最適製造法の確立が重要な問題となるであろう。

### 2. 実験装置及び試料作成

#### 2.1 冷 凍 機

超伝導臨界温度の測定は、ヘリウム循環式ギフォード—マクマホンサイクル<sup>1)</sup>を用いた冷凍機 (CRYOMECH GB-02) を使用した。第1図に、ギフォード



第1図 ギフォード-マクマホンサイクル説明図

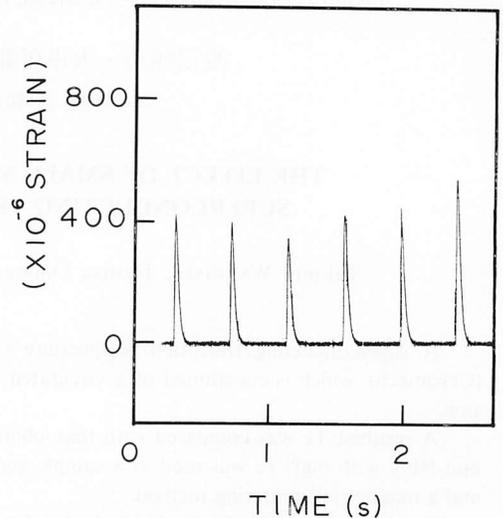
A: 圧縮器, B: ロータリーバルブ  
C: 蓄熱器, D: ディスプレーサー

Fig. 1 Schematic diagram of Gifford-McMahon cycle;

A: compressor, B: rotary valve,  
C: condenser, D: displacer.

ド-マクマホンサイクルの説明図を示す。図から分かる様に、このサイクルは、「圧縮器」、「蓄冷器」及びガスを移動させるための「ディスプレーサー（ピストン）」から成る。そして、ロータリーバルブが回転することにより、高圧ガスは、空間 I より、ディスプレーサーを下げる。そして、空間 II には、高圧ガスが入り、空間 I が低圧となると、ディスプレーサーは上に移動し、空間 II の高圧ガスは、蓄冷器を通過して、空間 III に移動する。そして、空間 III の高圧ガスは、断熱膨張により温度が下がる。次に、空間 III の冷えたガスを押し出す様にディスプレーサーが下がることにより、空間 III のガスは、蓄冷器を冷却して空間 II に戻る。この動作を繰り返し、又ディスプレーサーを2段にすることにより、我々の装置で約 10K まで冷却することが出来る。

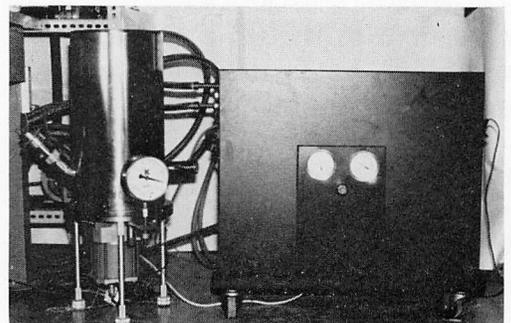
本研究では、このディスプレーサーの上下運動に



第2図 冷凍機冷却部における振動波形

Fig. 2 Wave shapes of vibration at cold head of a refrigerator.

よって生じる振動を問題として、臨界温度の測定を行った。第2図に、冷凍機の冷却部において、ストレインゲージによって測定された振動波形を示す。又第3図に、測定に使用した冷凍機の写真を示す。



第3図 冷凍機 (クライオメック)

Fig. 3 Photograph of a refrigerator (CRYOMECH).

## 2.2 NbN 膜

(1) 単結晶 NbN 膜\* MgO 基板に、C. V. D 法によって作成されたものを使用した。膜の結晶性、及び構造等については、他誌に発表されている<sup>2)</sup>。

(2) NbN スパッタ膜 我々は、先にゲッタースパッタ装置、非対称交流スパッタ装置<sup>3)</sup>を製作した

が、NbN 膜は、これを用いて、ゲッタースパッタ法、リアクティブ法<sup>4)</sup>により作成された。スパッタは、まず油拡散ポンプで、 $\sim 2 \times 10^{-6}$  Torr. まで排気した後、スパッタ圧 0.1 Torr., スパッタ電圧・電流を各々 500 V, 15 mA, 逆電流 2.1 mA, N<sub>2</sub> 圧力  $2 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$  Torr., 基板温度 500°C, スパッタ時間 40分で行われた。尚、基板には、コルツ及び硬質ガラスを用いた。

### 2.3 Nb<sub>3</sub>Ge スパッタ膜

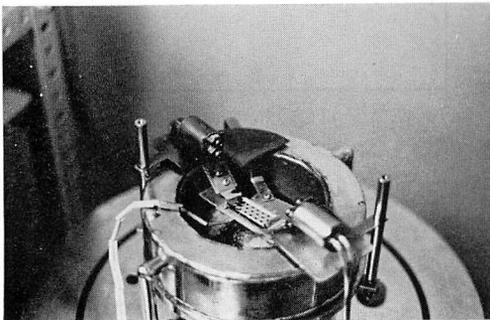
現在最高の臨界温度 ( $T_c \sim 23$  K) を持つ Nb<sub>3</sub>Ge 薄膜を作成するために、我々は、新しく、特別に、液体窒素冷却高速度 (マグネトロン) スパッタ装置を製作した。詳細は、別に述べるが<sup>5)</sup>、この装置の特徴的な点は、スパッタ時の雰囲気をよくするために、外径 16 cm, 内径 10.6 cm, 高さ 4.5 cm のスパッタ槽中に、液体窒素を充滿させて、スパッタを行う事である。又このために、スパッタ終了と同時に、スパッタ槽と熱的に接続されている試料が、約 1100°C/min. の速度で、急速冷却される様になっている。

これは、Nb-Ge 化合物では、準安定相が高い超伝導臨界温度、 $T_c (\sim 23$  K) を持つため、スパッタ後の Nb<sub>3</sub>Ge 膜に、他の安定相が成長するのを防ぐのに役立つ。

我々は、この装置を用いて、現在定常的に、 $T_{CO} \sim 22$  k の Nb<sub>3</sub>Ge 膜を作成している。

又、 $T_{CO}$  が 21~22 k を超える試料を作成するための基板温度、アルゴンガス圧の範囲は非常に広く、各々 615~750°C, 0.1~0.5 Torr. にまで及ぶ。

本研究に用いた Nb<sub>3</sub>Ge スパッタ膜は、この装置を用いて油拡散ポンプで、 $\sim 2 \times 10^{-7}$  Torr. まで排気後、スパッタ電流 500 mA, スパッタ電圧  $\sim 220$  V, プレ



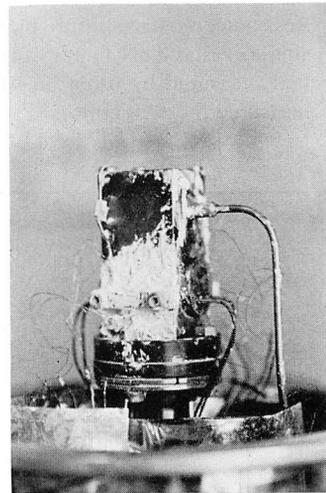
第4図 液体窒素冷却マグネトロンスパッタ装置  
Fig. 4 Photograph of a liq. N<sub>2</sub> cooled magnetron sputtering apparatus.

スパッタ 10分間、スパッタ時間 20分で、上記の基板温度、アルゴン圧で作成された試料を用いた。尚、基板には、研磨されたサファイアを用いた。スパッタ速度は、 $\sim 200$  Å/min. でターゲットには、Nb 板 (100φ, 99.99%) 上に Ge 片を置いた 2成分形を用いた。

第4図に、この装置のスパッタ槽の部分の写真を示す。

### 3. $T_{CO}$ 測定

冷凍機による測定は、第5図にある様に、試料を冷凍機の銅製の冷却部に、機械的に密着させ、サーマルグリース (白く見える部分) で絶縁と熱伝導を保った。



第5図 冷凍機の冷却部と試料の取り付け  
Fig. 5 Photograph of cold head and set of samples.

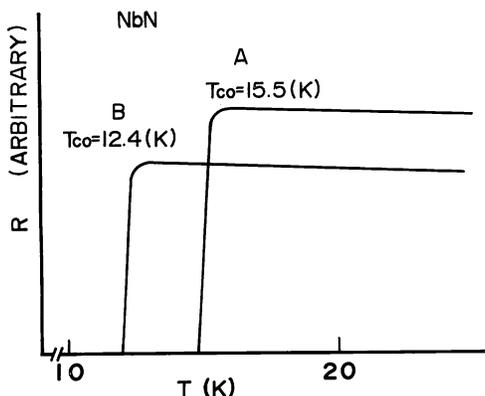
又、液体ヘリウムによる測定は、試料を銅ブロックに熱伝導よく接着し、徐々に温度を下げて行った。

いずれの場合も、測定には、GaAs 低温度計によって校正された 0.07% 鉄、金-クロメル熱電対を用いて、四端子法によって測定され、熱電体は、試料基板上に、イソジウムで接着した。

この実験により、冷凍機から発生する様な、微弱な振動によって、高臨界温度超伝導体の遷移開始温度  $T_{CO}$  (同じく臨界温度  $T_c$ ) が、減少する事が明らかになった。

#### (1) NbN

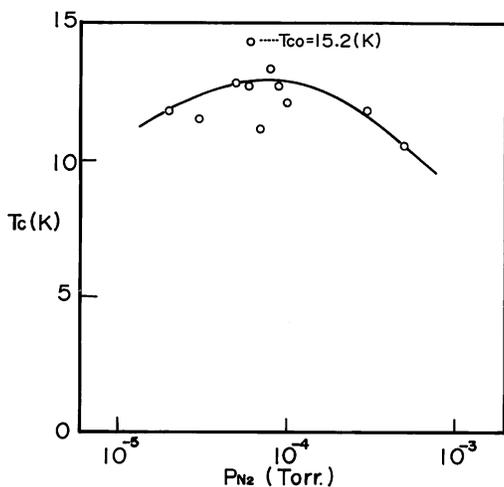
第6図に、単結晶 NbN 膜を液体ヘリウムを用いて



第6図 単結晶 NbN 膜の抵抗—温度特性

A: 液体ヘリウム, B: 冷凍機 による測定

Fig. 6 Resistance vs. temperature plots for a single crystal NbN film; Curve A is that measured by using liq. He, B: measured by refrigerator.



第7図 NbN 膜の  $T_c$ - $N_2$  分圧特性

Fig. 7  $T_c$  vs. partial pressure of  $N_2$  plots for NbN films prepared by reactive method.

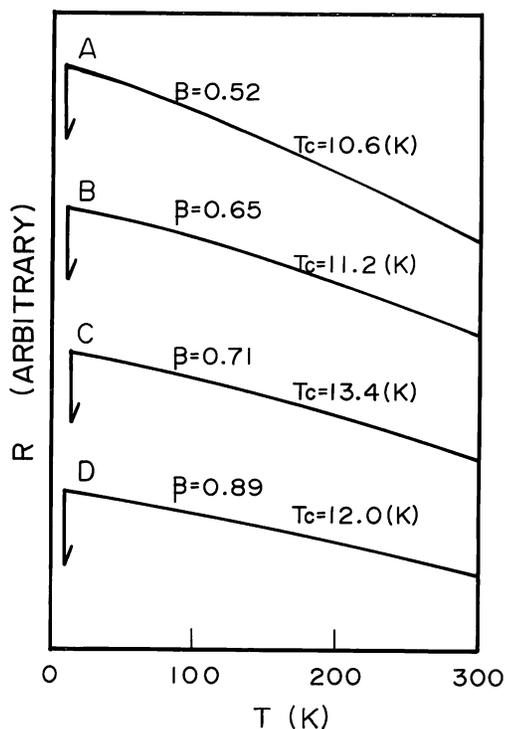
測定した場合と、冷凍機を用いた場合の抵抗—温度特性を示す。

これから分かる様に、液体ヘリウムによって測定された場合は、非常にシャープな遷移を示して、 $T_{c0} = 15.5$  ( $T_{c0} = 15.0$  K) を示すが、冷凍機での測定では、 $\sim 12$  K になって初めて、超伝導遷移を起こしている。両者の測定方法の違いは、前者が静的に冷却されるのに対し、

後者は、試料に振動が加わりながら冷却されるという違いだけである。

他方、第7図に示される様に、非対称交流スパッタ法によって作成された NbN 膜も同じく、液体ヘリウムでの測定では、 $T_{c0} = 15.1$  K と前の単結晶 NbN 膜 ( $T_{c0} = 15.5$  K) よりも低いにも拘わらず、冷凍機による測定では、 $T_{c0} = 14.0$  K と逆に、高い遷移開始温度を得ている。

次に第8図に、各 NbN 膜の抵抗の温度依存性を示す。これは、冷凍機を用いて測定されたものであって、図中、抵抗比  $\beta (= R_{300}/R_{77})$  の増加と共に、 $T_c$  は増加しているが、単結晶 NbN の試料のみが、 $\beta$  が大であるにも拘わらず、超伝導臨界温度は、 $12.4$  K と逆に低くなっている。



第8図 NbN 膜の抵抗比  $\beta$ - $T_c$  特性

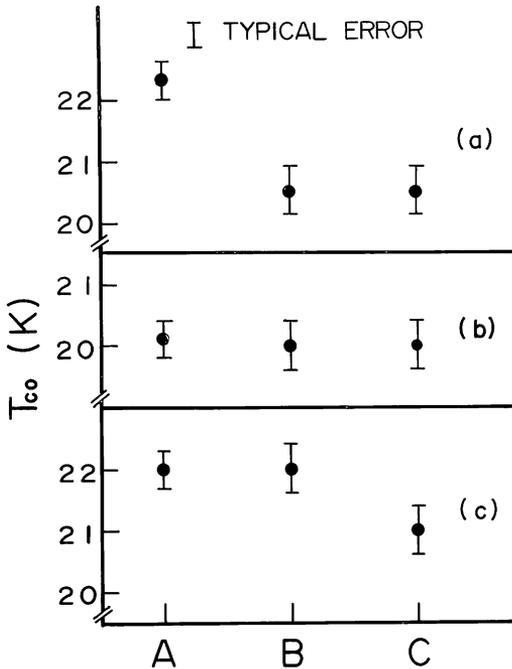
A, B, C は、リアクティブ法によって作成されたもの。D は単結晶

Fig. 8 Resistance ratio  $\beta$  vs.  $T_c$ ; Curves A, B and C are those of NbN films prepared by reactive method, D: single crystal one.

(2) Nb<sub>3</sub>Ge

液体窒素槽内での高速度マグネトロンスパッタ法によって作成された Nb<sub>3</sub>Ge 膜は、高い T<sub>co</sub>(~22.3 K) を有し、遷移も非常に急峻なものが得られている<sup>6)</sup>。

第9図に、この方法で作成された Nb<sub>3</sub>Ge 膜の T<sub>co</sub>



第9図 代表的な Nb<sub>3</sub>Ge 膜の T<sub>co</sub>

- A: 液体ヘリウムによる測定
- B: 冷凍機によって、室温から冷却されたもの
- C: 冷凍機によって、T<sub>c</sub>以下(~12K)で1時間保持した後の測定

Fig. 9 Typical T<sub>co</sub> measurements of Nb<sub>3</sub>Ge films. A: results in liq. He, B: results cooled down from room temperature by refrigerator, C: that after keeping the temperature constant (~12 K) for one hour by refrigerator.

の測定を振動の加わらない液体ヘリウムを用いて行った場合と、振動の加わる冷凍機を用いて行った場合、更に室温から冷凍機によって冷却され、T<sub>co</sub>を測定した後、それより低い温度(~12K)まで冷却し、更にその状態を約1時間保持した後、再び T<sub>co</sub>を測定した場合の代表的な結果が比較してある。

これからも、冷凍機で振動を与えられながら冷却された Nb<sub>3</sub>Ge 膜は、一般に T<sub>co</sub> が減少する事が分る。

即ち、振動の効果が、大きく超伝導臨界温度に影響を及ぼす事がわかる。

4. 議論及びまとめ

高臨界温度超伝導体の超伝導遷移開始温度、T<sub>co</sub>を試料に振動が加わらない液体ヘリウム冷却による方法と、室温から低温まで連続的に振動が加え続けられる冷凍機冷却による方法で、T<sub>co</sub>の測定が行われた。

結果は第1表にまとめてある。

第1表 T<sub>co</sub>測定結果  
Table 1. Results of T<sub>co</sub> measurements.

試料番号 No.	液体ヘリウム冷却 T <sub>co</sub> (K)	冷凍機冷却 T <sub>co</sub> (K)
(Nb <sub>3</sub> Ge)		
1101	20.1	20.0
1165	22.3	20.5
1173	19.5	17.0
1174	22.0	22.0
1193	21.1	21.5
X-06-B	20.9	18.8
X-09-B	18.4	15.6
X-10-B	21.1	20.5
X-11-B	21.9	19.2
X-13-B	21.3	19.4
X-18-B	21.0	18.5
X-20-B	20.4	18.5
(NbN)		
N-01 (Single)	15.5	12.4
N-02	15.1	14.0

両方法によって測定された T<sub>co</sub> は、振動を与えながら冷却した場合、即ち冷凍機を用いて測定した場合の方が、~2 K 低い値を示す。この差は、試料の作成条件等によっても異なる。

又、Nb<sub>3</sub>Ge 膜において、室温から冷凍機によって振動を加えながら冷却しても、液体ヘリウムで測定した T<sub>co</sub> と変わらない試料もあり、その中には、T<sub>c</sub> を超えて更に ~12 K まで冷却し、その状態を約1時間保持した後、冷凍機を停止し、徐々に温度を上昇させて(~25 K まで) 再び、T<sub>co</sub>を測定すると今度は、液体ヘリウムによって測定された T<sub>co</sub> より ~1 K 低くなる試料がある。(第9図(c))

これは、後に述べる臨界温度 T<sub>c</sub> と、構造相転移温

度  $T_m$  との関係において重要である様に思われる。

以上の様に、これら二種類の測定方法の明確な相異点は、冷却中試料に機械的振動が与えられたか否かという事だけである。

この臨界温度の振動による変化は、高臨界温度超伝導体では、例えば液体水素中で、これらの材料が使用できるか等、重要な問題である。

この現象に関連しうる問題として、強結合超伝導体特有の低温での構造相転移がある。 $V_3Si^{7)-11}$ 、 $Nb_3Sn^{12),13}$ 、 $Nb_3Al$  その他、非常に多くの A-15 型超伝導体や、NaCl 構造、B. C. C 構造超伝導体での構造相転移や、それに伴うフォノンソフトニングが議論されている<sup>14),15)</sup>。

又静圧力によって誘起された Batterman-Barrett 構造相転移<sup>16),17)</sup>に伴う  $T_c$  の変化は、 $(c/a-1)^2$  (tetragonal 歪みの平方) に比例する事が、 $V_3Si$  に対して見い出されている<sup>18)</sup>。

又 Chu 等は、単結晶  $V_3Si^{9)}$  や、単結晶  $Nb_3Si^{12)}$  において、静水圧による  $T_c$  と  $T_m$  との変化を報告している。

この様な静圧力による構造相転移は、多く報告されているが、これ等の静圧力は、一般に室温においてセットされており<sup>7)</sup>、本実験の様に冷却途中にパルスの振動が連続的に加えられた報告を筆者等は知らない。

本論文に報告されている現象を議論するにあたって重要な点は、この現象が可逆的だということである。即ち冷凍機の振動によって  $T_{co}$  が減少した試料を十分な時間を経て室温に戻し、液体ヘリウムを用いて振動を加えずに  $T_{co}$  を測定すると、完全に振動を与える前の臨界温度を回復するという事である。今の場合、NbN 膜は  $\sim 15K$ 、 $Nb_3Ge$  膜は  $\sim 22K$  の臨界温度を回復する。

この事は、何度繰り返されても結果は同じであって、この様な点を考えると、 $T_c$  の変化は、試料内の原子の拡散を伴う様な相転移とは考えにくい。

そこで我々は、次の様な推論を行う時、この現象が、Batterman-Barrett 構造相転移が冷却中のパルスの振動によって誘起されたものではないかという結論が妥当な考え方であると思う。

即ち、強結合超伝導体において、試料の温度を下げれば、フォノンソフトニングが起る事は、よく知られている<sup>14),15)</sup>。この事は、弾性定数の変化と密接に結びついており、shear modulus (せん断定数) は、構造相転移温度  $T_m$  に近づくと従って、次第に零に近づ

いてくる。

この様な状態に、外部から機械的振動が連続的に加えられているのが、本実験の場合に相当する。

現在までの研究では、立方晶形から正方晶形に相転移した場合の  $T_c$  の減少は、単結晶  $V_3Si$  において、約  $0.4K^{7)}$ 、 $Nb_3Sn$  では  $1K$  程度<sup>13)</sup> であって、我々の得たデータに比べると小さい。しかし Matthias は、 $V_3Si$  パウダーの正方晶形の  $T_c$  は  $10K$  である事を硬かめている。又 Viswanathan 等は、同じ  $V_3Si$  の単結晶を粉碎し、プレスしたパウダーで、 $8K$  で遷移する超伝導相を見い出している<sup>20),21)</sup>。McCarthy も同様な報告を行っており<sup>22)</sup>、特に、Testardi は、偶発的歪みは影響が大きく、 $V_3Si$  では、その  $T_c$  を大きく引き下げ、薄膜での効果を強調している<sup>7)</sup>。

又 Taub と Williamson は、単結晶  $V_3Si$  で、構造相転移の起こりやすいものは、残留抵抗比  $R.R.R$  の大きいもの ( $\sim 40$ ) で、起こらないものは、 $R.R.R$   $\sim 5$  であるとしており<sup>23)</sup>、Vieland と Wicklund は、 $Nb_3Sn$  の Sn の代わりに、Al, Ga, In を置き換える事を報告している<sup>24)</sup>。それは、格子変態が、置換された元素によって押えられるからであって、この様に格子変態は、合金の状態に非常に敏感である。

一般的に言えば、構造相転移を起こす前の結晶格子の  $T_c$  と起こした後の格子の  $T_c$  は、格子の状態、例えば単結晶とか、多結晶、更には結晶粒の大きさに依存する。又構造相転移点も結晶のオーダーリングの程度等に敏感である様に思われる。

本研究に用いられている  $Nb_3Ge$  膜は、多結晶であり、 $T_c$  の減少した試料は、構造相転移がパルスの機械振動によって、比較的高い温度で誘起され、 $T_c$  の低い相に移ったとしても、その遷移温度の変化が  $\sim 2K$  程度であり得る事は、上記の実験報告を合わせ考えると充分あり得る値である。

又、第9図(c)に示される様な、始め室温から冷凍機によって冷却されて測定された  $T_{co}$  は、液体ヘリウムによって測定されたそれと変わらないが、それを一旦  $T_c$  より低い温度 ( $\sim 12K$ ) まで振動を加え続けながら冷却し、その状態を約1時間保持した後、再び同じ様に  $T_{co}$  を測定すると、今度は、液体ヘリウム冷却による  $T_{co}$  より  $\sim 1K$  低い値を示す試料があるが、これにおいては、 $T_m$  が振動により始めの  $T_c$  より  $0\sim 1K$  低い温度に誘起されたと考える事が出来る様に思われる。又、上記の様にしても、両測定方法において、 $T_{co}$  の変化のなかった試料(第9図(b))は、

振動によって転移が誘起されなかったと考える事が、出来るであろう。

NbN 膜についても、振動のない液体ヘリウムによる測定では、ゲッタースパッタ法によって作成された NbN 膜 ( $T_{c0} = 15.1$  K) よりも高い  $T_{c0}$  を示した NbN 単結晶膜 ( $T_{c0} = 15.5$  K) が、振動の加わる冷凍機による測定では、逆に低くなる事からも、この考えを適用する事は、さして問題はない様に思われる。

これまでのところ、振動による  $T_c$  の減少の理由については、推論の域を出ていないが、工学的にも重要な問題となるので、この現象が何に起因しているかという事の解明 (例えば、比熱の測定等による構造相転移の研究や、低温での X 線による研究等) は、今後の問題として残されている。

最後に、本研究に用いられた単結晶 NbN 膜\* は、東北大学故小野寺大教授の御好意によって提供されたものである。ここに、謝辞と共に深い哀悼の意を表します。

#### 文 献

- 1) 電気学会クライオエレクトロニクス常置専門委員会編, ジョゼフソン効果, 334 (1978-6-20)
- 2) G. Oya and Y. Onodera: "Phase transformation in nearly stoichiometric NbNx", J. Appl. Phys. 47, 7, 2833 (1976-7)
- 3) T. Akune, W. Sakamoto, T. Ogushi and T. Numata: "Measurement of Superconducting Transition Temperature of NbN Thin Films Using "CRYOMECH" Refrigerator" 鹿児島大学工学部研究報告, 19, 99 (1977-11-1)
- 4) T. Mitsuoka, T. Yamashita, T. Nakazama, Y. Onodera, Y. Saito, T. Anayama: "Superconductive Transition Temperatures of Reactively Sputtered Niobium Films", J. Appl. Phys. 39, 10, 4788 (1968-9)
- 5) Y. Kaneko, T. Watanabe, T. Ogushi and T. Numata: "Nb Film Produced by Magnetron Sputtering in Liquid N<sub>2</sub> Vessel" submitted to Jpn. J. Appl. Phys.
- 6) T. Ogushi, T. Watanabe, Y. Hayata, M. Yuda, T. Numata, Y. Kaneko and Y. Hakuraku: "Nb<sub>3</sub>Ge Prepared by High Rate Sputtering in a Container Cooled by Liquid N<sub>2</sub>" submitted to Jpn. J. Appl. Phys.
- 7) L. R. Testardi: "Unusual Strain Dependence of T<sub>c</sub> and Related Effects for High-Temperature (A-15-Structure) Superconductors: Sound Velocity at the Superconducting Phase Transition", Phys. Rev., 3, 1, 95, 1971-1
- 8) R. E. Larsen and A. L. Ruoff: "Pressure-induced Elasticity Changes in V<sub>3</sub>Si", J. Appl. Phys. 44, 3, 1021 (1973-3)
- 9) C. W. Chu and L. R. Testardi: "Direct Observation of Enhanced Lattice Stability in V<sub>3</sub>Si under Hydrostatic Pressure", Phys. Rev. Lett., 32, 14, 766 (1974-4)
- 10) R. D. Blaugher, A. Taylor, and M. Ashkin: "Possibility of a Pressure-Induced Transformation in Cubic (A-15) V<sub>3</sub>Si", Phys. Rev. Lett., 33, 5, 292 (1974-7)
- 11) L. R. Testardi: "Structural Instability and Superconductivity in A-15 Compounds", Rev. Mod. Phys. 47, 3, 637 (1975-7)
- 12) C. W. Chu: "Pressure-Enhanced Lattice Transformation in Nb<sub>3</sub>Sn Single Crystal", Phys. Rev. Lett., 33, 21, 1283 (1974-11)
- 13) C. W. Chu and L. J. Vieland: "The Superconducting Transition Temperature and Its High-Pressure Behavior of T<sub>r</sub>agonal Nb<sub>3</sub>Sn", J. Low Temp. Phys., 17, 1/2, 25 (1974)
- 14) L. R. Testardi, T. B. Bateman, W. R. Reed, and V. G. Chirba: Phys. Rev. Lett., 15, 250 (1965)
- 15) L. R. Testardi and T. B. Bateman: Phys. Rev. 154, 402 (1967)
- 16) B. W. Batterman and C. S. Barrett: "Crystal Structure of superconducting V<sub>3</sub>Si", Phys. Rev. Lett., 13, 13, 390 (1964-9)
- 17) B. W. Batterman and C. S. Barrett: Phys. Rev. 145, 296 (1966)
- 18) L. R. Testardi: "Structural Instability, Anharmonicity, and High-Temperature Superconductivity in A-15-Structure Compounds", Phys. Rev. B, 5, 11, 4342 (1972-6)
- 19) B. T. Matthias, E. Corenzwit, A. S. Cooper, and L. D. Longinotti: "Instabilities of High Temperature Superconductors", Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 68, 1, 56 (1971-1)
- 20) R. Viswanathan and H. Luo: "Heat Capacity Measurements and Phase Transition in V<sub>3</sub>Si", Solid State Commun., 2, 1733 (1971)
- 21) R. Viswanathan and D. C. Johnston: "Thermodynamic Study of Structural and Superconducting Transitions in a V<sub>3</sub>Si Single Crystal", Phys. Rev. B, 13, 7, 2877 (1976-4)
- 22) S. L. McCarthy and R. Viswanathan: "Heat Capacity and A.C. Susceptibility Measurements on Pressed-Powder Compacts V<sub>3</sub>Si", Solid State Commun., 9, 569 (1971)
- 23) H. Taub and S. J. Williamson: "Electrical

Resistivity of Trans-Forming and Non-Transforming  $V_3Si$ ", *Solid State Commun.*, **15**, 181 (1974)

24) L. J. Vieland and W. Wicklund: "The Mar-

tensitic Transformation in The System  $Nb_3Sn_{1-x}AlO_x$ ", *Phys. Lett. A*, **34A**, 1, 43 (1971-1)

