

又、この試料にはマルテンサイト変態が存在し Sn の成分により熱的にできるマルテンサイト及び応力による応力誘起マルテンサイトが現われ、さらに、これらの変態に関係して形状記憶効果が観察される。本研究の目的は β 相から急冷した時の母相の構造を解明すること及びマルテンサイト変態と形状記憶効果特性を調べることである。さらに新しい急冷法としてこれらの試料を液体状態から直接急冷する装置を作成した。この装置による超急冷試料の相変態及び形状記憶効果特性についても調べた。

試料は bulk から切り出し塩浴にて加熱し、 β 相から氷水に焼入れたものと液体状態から単ロール法により急冷したものとを作成し透過電子顕微鏡で組織観察し電子線回折、X線回折で構造解析を行い、電気抵抗により変態特性温度を決定した。

実験の結果、異常回折斑点及び散漫散乱の原因として DO_3 型規則相に数 $10\text{\AA}$ ～数 $100\text{\AA}$ 程度の大きさの変態生成物（オメガ相）が析出しているためであることを明らかにした。又この析出物は(1) 室温時効すること、(2) Sn の成分を増すことにより成長しそれに伴って散漫散乱の強度が減衰し異常回折斑点の強度が増していくことが解った。

液体急冷法による急冷速度は通常の急冷速度に比べて $10^2 \sim 10^3$ 倍程速い。この方法で得られた β_1 相は、結晶粒径が平均数 μm と通常の場合に較べて3桁程度小さい他は通常の急冷で得られた試料と同じく、その電子線回折像には異常回折斑点及び散漫散乱が観察された。又この試料は、マルテンサイト変態に伴う顕著な形状記憶効果を示し、その特性は次の通りである。

- (1) 変態温度は bulk から作成したものに比べて数10度低くこれは結晶粒が小さくなったことによる。
- (2) ある Sn の成分では、冷却すると自発的に曲がり昇温すると戻るという液体急冷した試料特有の形状記憶効果特性がある。
- (3) 室温時効とともに変態温度が降下（形状記憶効果特性も変わる）

22. A15 型超伝導化合物— $\text{Nb}_3\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ — の高压高温合成

中 村 恒 夫

A15 型超伝導化合物は高い超伝導転移温度 T_c に着目され、種々の方法で合成が試みられている。そして、今までにこの化合物の T_c は組成比、長距離秩序度に依存していることが明らかにになっている。Nb—Ge 系では、定比組成の A15 型 Nb_3Ge は平衡状態では存在せず、

17–19 at % Ge の A15 相が存在するだけである。 T_c も 6–7 K と低い値である。また、Nb–Si 系では、A15 相は存在しないが、もし定比組成の A15 相に合成されれば、高い T_c が得られると予測されている。高圧力の条件を加えることによって、常圧下では合成されない非平衡相を安定化させることが期待できるので、定比組成に近い、秩序度の高い Nb₃Ge や Nb₃Si を合成できるかもしれない。

Nb₃Ge アーク融解法により作成した出発物質は 19.5 at % Ge を含む A15 相（一部正方晶 Nb₅Ge₃ を含む）であり、 T_c は 6.2 K であった。この T_c が高圧高温処理後 14–16 K に高くなった。電子線プローブマイクロアナライザーにより、高圧高温処理後の A15 相内の Ge 含有量を調べたが、出発物質と有意の差は認められなかった。次に粉末 X 線回折を行い、A15 相の (210) 反射と (211) 反射の強度比より長距離秩序度 S を求めたところ S に向上が認められた。よって高圧高温処理は A15 相の秩序度を高め T_c の向上をもたらすことが明らかとなった。また、冷却速度を変えた実験からは、冷却速度が遅い方がより秩序度が良くなることも示された。

Nb₃Ge_{1-x}Si_x $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.7, 1$ と Si 濃度を変えた。5, 10, 20 at % Si の出発物質の T_c は A15 相による 6.0–6.5 K である。この T_c は高圧高温処理することにより、13.5–15 K にまで向上した。同程度の組成比をもつものでも、高圧高温処理条件により、このような高い T_c を示さぬ場合も認められた。この T_c の向上も秩序度が良くなったためと思われる。

23. 共鳴 4 光子ミキシング法による narrow gap 半導体の研究

樋 本 健

InSb, HgCdTe などの半導体に周波数 ω_1, ω_2 の 2 つの異なる光を入射させると、ランダウ準位のスピン分離 $\mu_B g^* H$ が $\hbar \Delta\omega = \hbar(\omega_1 - \omega_2)$ に等しくなるところで鋭い共鳴ミキシングが起り、 $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$, $\omega_4 = 2\omega_2 - \omega_1$ の光が観測され共鳴 4 光子ミキシング法と呼ばれている。この鋭い共鳴は、spin flip Raman 散乱による 3 次の強い非線形光学効果によるもので、その共鳴線幅は共鳴磁場の $\sim 1\%$ と十分に狭い。従って、 $\hbar \Delta\omega = \mu_B |g^*| H$ の関係式から g 因子を正確に決定でき、また、 g 因子、共鳴線幅の磁場依存性、温度依存性なども調べるこ