



095
0

高純度Nb超伝導体の熱伝導度

太 田 昭 男

目次	(頁)
§ 1. 序論	1
§ 2. 理論的背景	10
2.1 常伝導状態における熱伝導度	10
2.2 超伝導状態における熱伝導度	11
2.3 H_{c2} 近傍の混合状態における熱伝導度	12
§ 3. 実験方法	17
3.1 試料	17
3.2 実験装置	19
§ 4. 実験結果	23
4.1 温度の関数としての熱伝導度	23
4.2 磁場の関数としての熱伝導度	25
§ 5. 議論	36
5.1 温度の関数としての熱伝導度	36
5.2 磁場の関数としての熱伝導度	43
§ 6. 結論	50
6.1 温度の関数としての熱伝導度	50
6.2 磁場の関数としての熱伝導度	51
§ 7. 謝辞	54
参考書	55
図の説明	58

§ 1. 序論

超伝導現象はフェルミ面近傍における電子間に、フォノンを媒介とした引力相互作用が働き、それによって電子対が形成される事により生じる。超伝導体内に存在するこの引力相互作用の強さは、遷移温度のデバイ温度に対する比 T_c / Θ_D で表わされる。Pb, Hg の如くこの比の大きなものを強結合超伝導体と呼び、Al, Sn の如く小さなものを弱結合超伝導体と呼ぶ。Nb はこれらの中間に位置し、中間結合超伝導体に属すると考えられる。弱結合超伝導体に対するほとんどの実験結果は Bardeen, Cooper と Schrieffer により形成された BCS 理論によって説明される。しかし強結合超伝導体に対する実験結果は BCS 理論によっては説明されない。特に、熱伝導度、超音波吸収係数等の輸送特性に直接反映される電子のフォノンによる散乱機構は、BCS 理論で説明される弱結合超伝導体の場合と著しく異なっている。この為中間結合超伝導体に対する電

子のフォノンによる散乱機構の研究は興味あるものと考えられる。この目的に対しては、電子の不純物による散乱を最小限に抑える必要がある為、高純度Nb試料の使用が不可欠のものとなる。

常伝導状態における金属の熱伝導度 K_n は電子による成分 K_{en} とフォノンによる成分 K_{gn} の和として、

$$K_n = K_{en} + K_{gn} \quad (1)$$

の如く表わされる。常伝導状態においては、合金の場合には K_{gn} は K_{en} と同程度の大きさであり、フォノン伝導を無視できない。しかし高純度な金属に対しては K_{en} は K_{gn} に比で非常に大きく、熱は電子のみで運ばれる。気体運動論によると、 C_e を単位体積当りの電子比熱、 v を電子の速度、 l_e を電子の平均自由行程とすると、

$$K_{en} = \frac{1}{3} C_e v l_e \quad (2)$$

で与えられる。もし電子に対していくつかの散乱機構が作用する場合には、式(2)における

l_e は、散乱機構(8)に対する平均自由行程を $(l_e)_g$ とすると、

$$\frac{1}{l_e} = \sum_g \frac{1}{(l_e)_g} \quad (3)$$

で表わされる。従って式(2)と式(3)によると、 C_e と v が l_e に依存しないと仮定すると、いくつかの散乱機構が存在する場合の電子の熱抵抗 $W_{en} = \frac{1}{K_{en}}$ は

$$W_{en} = \sum_g (W_{en})_g \quad (4)$$

で与えられる。式(4)で $(W_{en})_g$ は散乱機構(8)による W_{en} である。式(4)は熱伝導度に対するマッシーセンの法則として知られ、多くの金属の実験結果と一致している。

超伝導状態においては、基底状態に落ち込んでいる超伝導電子は熱を運ぶ事ができない。この為超伝導状態における熱伝導度 K_s は、励起状態にある電子による伝導度成分 K_{es} とフォノンによる伝導度成分 K_{gs} の和として、

$$K_s = K_{es} + K_{gs} \quad (5)$$

の如く表わされる。 T_c 近傍においては励起電子数も十分多く、 K_s はほとんど電子成分のみ

で表わされる。しかし温度が低下するにつれてエネルギーギャップが拡大し、それと共に励起電子数も減少し、 K_{es} も小さくなってゆく。そして低温においては、電子成分は極端に小さくなり、 K_s は殆どフォノン成分で表わされるようになる。

Bardeen, RickayzenとTewordt (BRT)²⁾は、不純物散乱に限定した場合における K_{es} を、BCS理論に基づいて理論的に研究した。その後KadanoffとMartin (KM)³⁾は、不純物散乱とフォノン散乱が共存している場合に対し、BRTの研究を拡張した。KM理論は弱結合超伝導体の実験結果をよく説明するが、強結合超伝導体の実験結果とは、 T_c 近傍において著しいずれを示す。このずれは強結合超伝導体の場合、弱結合超伝導体に対して励起電子のフォノンによる散乱の寿命が、超伝導状態において異常なふるまいを示すと同時に、エネルギーギャップが異常に大きな為であると考えられる。⁴⁾しかし中間結合超伝導体に対す

る熱伝導機構の研究は、高純度試料を作成する事の難しさもあり、全くなされていない。

次に磁場による超伝導-常伝導転移について考えてみる。超伝導体は磁化曲線のちがいによって第1種と第2種に分かれる。第1種超伝導体は、磁場が完全に浸透する点で超伝導が突然に破れるまでは、磁場を排除する。第2種超伝導体は下部臨界磁場 H_{c1} までは磁場を排除する。しかし H_{c1} 以上においては、磁場は量子化された渦糸(AbrikosoVの渦糸)の形で試料内に浸透する。磁場が増加してゆくにつれて渦糸の数も増加し、ついに上部臨界磁場 H_{c2} において磁場は完全に試料内に浸透する。ほとんどの超伝導元素は第1種超伝導体に属するが、1つの元素に合金となるような元素を適当に混ぜることによって第2種超伝導体に変えることができる。このような合金の λ_e はコヒーレンスの長さより著しく小さい。その為これらの第2種超伝導体はまたない第2種超伝導体と呼ばれる。他方、Nbは T_c 以下

の全温度領域で第2種超伝導特性を示す数少ない元素の1つに属する。それ故、高純度のNbを使用する事により、 $\ell_e \gg \lambda_0$ の条件をみたすきれいな第2種超伝導体の渦糸が存在する状態(混合状態)における熱伝導機構を研究する事ができる。

きれいな第2種超伝導体の上部臨界磁場 H_{c2} 近傍の混合状態における輸送特性は、最初 Maki⁵⁻⁷⁾ により理論的に研究された。彼は H_{c2} 近傍の混合状態における熱伝導度及び超音波吸収係数が、 $(H_{c2} - H)^{1/2}$ に比例して変わる事及びこれらの磁場係数が、磁場方向に関して異方的である事を予言した。Maki理論においては電子平均自由行程 ℓ_e の寄与は取り入れられていない。その後、超音波吸収測定実験と熱伝導度測定実験によりMaki理論の検証が行なわれた。⁸⁻¹³⁾ 測定された熱伝導度と超音波吸収係数は、 H_{c2} 近傍の混合状態において $(H_{c2} - H)^{1/2}$ に比例して変わり、これらのふるまいはMaki理論の予言と一致する事が判明した。しかしながら、

^{8,9)}
 H_{c2} 近傍における超音波吸収の測定結果は、長い電子平均自由行程の極限($l_e \gg \lambda_F$)においてさえ l_e に強く依存する事が示された。さらに、Maki理論により決定されたフェルミ面における電子の状態密度 $N(0)$ は比熱の測定から得られた値より著しく小さくなる事も判明した。¹⁰⁻¹³⁾
 これらの測定は残留抵抗比2000以下のNb試料に対し $1.2 \leq T \leq T_c$ の温度領域において行なわれてゐるにすぎない。

最近 Houghton と Maki (HM)¹⁴⁾ は l_e 依存性を含めた理論を提出した。HM理論は、混合状態における熱伝導度 K_m が H_{c2} のごく近傍で $H_{c2} - H$ に比例し、これにつづく低磁場では近似的に $(H_{c2} - H)^{1/2}$ に比例する事を予言した。彼らの理論は又、 H_{c2} のごく近傍における熱伝導度のふるまいが l_e に強く依存している事を示す。Carsey と Levy¹⁵⁾ は残留抵抗比7000の高純度Nb試料に対する超音波吸収測定実験により、 H_{c2} の近傍における超音波吸収係数の磁場依存性をHM理論と比較した。彼らは超音波吸収係数が H_{c2} のごく近傍

で $H_{c2} - H$ に、それにづく低磁場側において近似的に $(H_{c2} - H)^{1/2}$ に比例し、これらのふるまいは定性的には HM 理論で説明される事を見出した。熱伝導測定実験における HM 理論の検証は Moore と Satterthwaite¹⁶⁾ により、残留抵抗比 2000 と 192 の試料を使って、試みられている。しかし彼らの測定は H_{c2} のごく近傍においてはなされておらず、又結果も断片的なものしか得られていない。

この論文において、残留抵抗比 6300、2500 及び 195 の 3 個の高純度単結晶 Nb 試料に対する温度の関数としての熱伝導度の測定結果、及び磁場の関数としての熱伝導度の測定結果について報告する。温度の関数としての測定結果から、超伝導状態における熱伝導度の常伝導状態におけるそれの比 K_s / K_n を BRT 理論及び KM 理論と比較し、中間結合超伝導体 Nb に対するこれらの理論の妥当性を議論する。又超伝導状態における電子熱伝導度のフォノン散乱項を求め、その T_c における勾配の極限

値を見出す事により、中間結合超伝導体の超伝導状態における電子のフォノンによる散乱機構について考察する。次に、磁場の関数としての熱伝導度の測定結果から得られた、混合状態における熱伝導度 K_m の、 H_{c2} 近傍における H_c^3 温度領域をも含む広い温度領域において、HM理論及びMaki理論と比較する。

§ 2. 理論的背景

2.1 常伝導状態における熱伝導度

純粋な金属においては、常伝導状態における熱伝導度は電子成分のみで表わされる。

Makinson¹⁷⁾は自由電子モデルに基づき、金属の常伝導状態における電子熱伝導度 K_{en} を計算した。彼は $T < \frac{1}{10} \Theta_D$ の低温において、電子の熱抵抗が不純物による散乱の熱抵抗とフォノンによる散乱の熱抵抗の和として、

$$K_{en}^{-1} = \frac{A}{T} + BT^2 \quad (6)$$

の如く表わされる事を示した。ここで $A = \rho_0 / L_0$ 。又 $B = 95.3 N_a^{2/3} / K_\infty \Theta_D^2$ である。 ρ_0 は残留電気抵抗、 L_0 はローレンツ数、 K_∞ は高温での電子熱伝導度の極限值、 N_a は原子当りの伝導電子の有効数である。式(6)の第1項は不純物散乱による電子の熱抵抗を、第2項はフォノン散乱によるものを示す。常伝導状態におけるフォノン散乱項の K_{en} に占める割合は $\alpha \equiv \frac{B}{A} T^3$ で与えられる。又特に T_c における割合は $\alpha_c \equiv \frac{B}{A} T_c^3$ で与えられる。

2.2 超伝導状態における熱伝導度

超伝導状態においては基底状態に落ち込んだ超伝導電子は熱を運ぶ事ができず、励起状態にある電子により熱は運ばれる。この為超伝導状態における電子熱伝導度 K_{es} は、励起電子の受ける散乱機構によって決まる。B R T²⁾ は励起電子が不純物によって散乱される場合に限定して、散乱確率を求め、Boltzmann 輸送方程式を解く事により K_{es} を計算した。B R T 理論においては、 K_{es}/K_{en} の表現式として、

$$\frac{K_{es}}{K_{en}} = 2F_1(-\gamma) + 2\gamma \ln(1+e^{-\gamma}) + \gamma^2(1+e^{\gamma})^{-1}/2F_1(0) \quad (7)$$

が成立する。ここで $\gamma \equiv \Delta(t)/k_B T = [\Delta(t)/\Delta(0)] \times [\Delta(0)/k_B T_c](1/t)$ 。 $t \equiv T/T_c$ 、 $\Delta(t)$ は換算温度 t での BCS エネルギーギャップの半分である。 $F_1(-\gamma)$ は

$$F_1(-\gamma) = \int_0^{\infty} \frac{x}{1+e^{x+\gamma}} dx \quad (8)$$

で与えられる。

KM理論³⁾は、BRT理論を、不純物散乱とフォノン散乱が共存している場合に拡張したものである。この理論によると、 K_{es}/K_{en} はパラメタ a_c により

$$\frac{K_{es}}{K_{en}} = \frac{3}{2\pi^2} \int_0^\infty d(\beta\epsilon) (\beta\epsilon)^2 \cosh^{-2} \left[\frac{1}{2} \beta \sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2(t)} \right] \frac{1 + a_c t^3}{\frac{\epsilon}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2(t)}} + a_c t^3} \quad (9)$$

で表わされる。 $\beta = \frac{1}{k_B T}$ である。式(9)において不純物散乱の極限の場合 ($a_c = 0$) はBRT理論式(7)と一致する。

2.3 H_{c2} 近傍の混合状態における熱伝導度
またない ($l_e \ll \xi_0$) 第2種超伝導体の H_{c2} 近傍での混合状態における熱伝導度は、超伝導秩序パラメタ Δ が小さい事を用いて、 Δ^2 でマキ展開する事によって計算される。しかしきれいな ($l_e \gg \xi_0$) 第2種超伝導体の場合には、電子の状態密度に生じた異常性の為₅₋₇₎に、 Δ^2 のマキ展開計算ができなくなる。Makiは第1種超伝導体に一樣な電流が流れている場合とのア

ナロジーを利用し、Kubo の公式によつて K_m を計算した。

電子のフォノン散乱を含めた一般化された Maki 理論⁶⁾によると、 K_m は H_{c2} 近傍で次の如く与えられる。

(a) 縦磁場 ($\vec{H} \parallel \vec{\nabla} T$) の場合

$$\frac{\Delta K_{\parallel}}{K_n} = 1 - \frac{K_{m\parallel}}{K_n} = \frac{3\bar{\Delta}\phi(a)}{2\pi^2(k_B T)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha \gamma_{\parallel}(\alpha) \alpha^2 \cosh^{-2}\left(\frac{\alpha}{2k_B T}\right) \quad (10)$$

ここで、

$$\gamma_{\parallel}(\alpha) = \frac{3}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 \frac{dx}{\varepsilon} \frac{x^2}{(1-x^2)^{3/2}} \exp\left[-\left(\frac{\alpha}{\varepsilon}\right)^2 (1-x^2)^{-1}\right] \quad (11)$$

(b) 横磁場 ($\vec{H} \perp \vec{\nabla} T$) の場合

$$\frac{\Delta K_{\perp}}{K_n} = 1 - \frac{K_{m\perp}}{K_n} = \frac{3\bar{\Delta}\phi(a)}{2\pi^2(k_B T)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha \gamma_{\perp}(\alpha) \alpha^2 \cosh^{-2}\left(\frac{\alpha}{2k_B T}\right) \quad (12)$$

ここで、

$$\gamma_{\perp}(\alpha) = \frac{3}{2\sqrt{\pi}} \int_0^1 \frac{dx}{\varepsilon} (1-x^2)^{1/2} \exp\left[-\left(\frac{\alpha}{\varepsilon}\right)^2 (1-x^2)^{-1}\right] \quad (13)$$

である。式(10)と式(12)において、

$$\phi(a) = \frac{1}{1-a} \left[1 - \frac{a^2}{(1-a^2)^{1/2}} \ln \left\{ \frac{(1+a)^{1/2} + (1-a)^{1/2}}{(1+a)^{1/2} - (1-a)^{1/2}} \right\} \right] \quad (14)$$

である。

a は前出のフォノン散乱パラメータ $a = \frac{B}{A} T^3$ 、 ε

は $\varepsilon \equiv v_F \sqrt{\frac{e\hbar}{2c} H_{c2}}$ で与えられ、Fermi 速度 v_F と H_{c2}

より実験的に定められる。 $\bar{\Delta}$ は秩序パラメータであり、MakiとTsuzuki¹⁸⁾によると

$$\bar{\Delta}^2 = \frac{1}{2\pi N(0)} \left(\frac{H_{c2} - H}{1.16(2\kappa_2^2 - 1) + D} \right) \left(H_{c2} - \frac{t}{2} \frac{dH_{c2}}{dt} \right) \quad (15)$$

で与えられる。 κ_2 は第2 Ginzburg-Landau パラメータ、 D は反磁場因子、 $N(0)$ は前出の電子状態密度である。

式(10)、(12)と(15)からわかるように、Maki理論は縦と横両磁場方向において、 $\Delta K/K_n$ が H_{c2} 近傍で $(H_{c2} - H)^{1/2}$ に比例する事、及び熱伝導度の磁場係数 $\Delta K/(H_{c2} - H)^{1/2}$ が磁場方向に関し異方的である事を予言している。しかしMaki理論においては、 ℓ_e の効果は取り入れられていない。

最近、HoughtonとMaki¹⁴⁾はBrandt等のGreen関数¹⁹⁾を用いて、Kuboの公式によってきれいな第2種超伝導体の H_{c2} 近傍での K_m を計算した。HM理論は $t \ll 1$ の低温において成立し、電子のフォノンによる散乱の効果を考えていない。又この理論はMaki理論には含まれていなかった

l_e を含んでいる。

HM理論によると、面磁場方向における K_m は1つのパラメタ $\mu = 2\sqrt{\pi}(\Delta/\hbar k_c v_F)^2 k_c l_e$ により表わされる。 $k_c \equiv \sqrt{\frac{2eH}{c\hbar}}$ は渦糸の逆格子ワトルであり、 Δ^2 は式(15)で与えられている。

(a) 縦磁場の場合

$$\frac{\Delta K_{||}}{K_n} = 1 - \frac{K_{m||}}{K_n} = 6\mu \left[(1-\mu^2) J_1 - \left(\frac{\pi}{4} - \mu \right) \right] \quad (16)$$

(b) 横磁場の場合

$$\frac{\Delta K_{\perp}}{K_n} = 1 - \frac{K_{m\perp}}{K_n} = 3\mu \left[\mu^2 J_1 + \left(\frac{\pi}{4} - \mu \right) \right] \quad (17)$$

ここで、

$$J_1 = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\cos \theta}{\cos \theta + \mu} d\theta \quad (18)$$

である。式(16)と(17)によれば、面磁場方向の場合の $\Delta K/K_n$ が、 H_{c2} 直下の混合状態において、

(a) 縦磁場の場合

$$\frac{\Delta K_{||}}{K_n} = 4.71 \mu \quad (19)$$

(b) 横磁場の場合

$$\frac{\Delta K_{\perp}}{K_n} = 2.36 \mu \quad (20)$$

の如く変化している。そして又 $\Delta K_{\parallel}/K_n$ と $\Delta K_{\perp}/K_n$ が I_e に比例している事も示している。

他方、式(16)と(17)から H_{c2} から少し離れた低磁場領域において、 $(\Delta K_{\parallel}/K_n)^2$ と $(\Delta K_{\perp}/K_n)^2$ が近似的に $H_{c2} - H$ に比例して変わる事も導かれる。

§ 3. 実験方法

3.1 試料

試料は Materials Research Corporation から購入した直径 3.1 mm、残留抵抗比 23 の円柱状 Nb から作成した。これらの円柱を 10^{-9} Torr 真空中で帯域浮遊精製することにより、円柱の抵抗比を約 1500 にまで上昇させた。その後、これを針金状に線引きした後、 10^{-10} Torr の真空中において融点直下 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度で約 30 時間ガス出しを行った。このようにして作成された試料の残留抵抗比は 6300 (Nb 6300) と 2500 (Nb 2500) であった。その他に測定を試みた残留抵抗比 195 (Nb 195) の試料は、最初の円柱を 10^{-8} Torr の真空中で帯域浮遊精製することのみで作成している。試料の長さは Nb 6300 が 4.57 cm、Nb 2500 が 5.84 cm 及び Nb 195 が 5.26 cm であった。Nb 2500 の直径は平均 0.69 mm、Nb 195 の直径は平均 2.06 mm であった。金属の常温での比抵抗 ρ_t は伝導電子のフォノンによる散乱のみで決まることから、 ρ_t は純度

に依存しない。これを、Nb6300の直径
 ($=0.31 \text{ mm}$)を、Nb6300とNb2500の ρ_{rt} を比較す
 る事により、決定した。ちなみにNb2500の ρ_{rt}
 はNb195の ρ_{rt} と誤差の範囲内で一致している。
 Nb6300、Nb2500及びNb195は、X線による背
 面ラウエ法から、結晶軸 $[100]$ が円柱軸とほ
 ぼ一致した結晶構造をしている事が判明した。

4.2 Kでの残留電気抵抗は、Nb6300が $\rho_0 =$
 $2.2 \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}$ 、Nb2500が $5.6 \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}$ 及びNb195
 が $7.2 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。これらの値から、
 Nb6300に対しては $l_e = 3.9 \times 10^{-3} \text{ cm}$ が、Nb2500
 に対しては $1.6 \times 10^{-3} \text{ cm}$ が得られる。Nb6300と
 Nb2500は長い電子自由行程の極限を十分満た
 している。試料の T_c はNb6300とNb2500が同じ
 値9.10 Kであり、Nb195が9.00 Kであった。

実験の間、Nb6300とNb2500は試料内1のガ
 スの混入と試料の酸化を防止する為、 10^{-5} Torr
 の真空中で液体窒素温度に保たれていた。

3.2 実験装置

熱伝導度は定常熱流法で測定した。断熱空間内において、熱接触が良好な状態で定温熱浴 (heat sink) にとりつけられた試料に既知の定常熱流を流す。この時試料中に生じた温度差を測定する事により、熱伝導度を算出するわけである。たとえば断面積 S の試料に定常熱流 Q を流した時、試料に取りつけられた2個の温度計 C_1 と C_2 の示す温度をそれぞれ T_1 と T_2 ($T_1 < T_2$ とする) とし、 C_1 と C_2 の距離を d とすれば、熱伝導度は $K = \frac{d \cdot Q}{S \cdot \delta T}$ で与えられる。ここで δT は生じた温度差 ($T_2 - T_1$) である。又この時温度は $T = \frac{T_1 + T_2}{2}$ であると考える。

1.2-15 K の温度領域における測定は、図1に示してある He^4 クライオスタットで行った。試料に熱接触が良好な状態に取りつけられている温度計 C_1 、 C_2 としては Allen-Bradley 社製 $\frac{1}{10}$ watt、 10Ω のカーボン抵抗温度計を用いた。カーボン抵抗温度計の較正は熱伝導度測定終

了後に行い、1.2-4.2 K の温度領域では液体
 He 蒸気圧に対して行い、4.2-15 K の温度領域
 では予め較正してある Honeywell 社製ゲルマニウ
 ム温度計 CR2500H に対して行った。較正式
 としては $1/T = \sum_{n=1}^5 A_n (\ln R)^{n-3}$ を使用した。こ
 こで T は液体 He 蒸気圧又はゲルマニウム温度
 計によって決められた温度であり、 R はカー
 ボン抵抗の示す抵抗値である。 A_n は較正によ
 り決定される較正定数である。この較正式か
 ら決められたカーボン抵抗温度計の温度と T
 とのずれは最大 2 mK であった。図に示され
 ている 2 個のヒーター H_1 と H_2 の役割は次のよ
 うなものである。試料の下端に取り付けられ
 ているヒーター H_1 は試料に温度勾配をつける
 為のものであり、約 20 Ω のマンガン線から
 なっている。上部のヒーター H_2 は、試料の温
 度を 4.2 K 以上に高める為のものであり、約
 200 Ω のマンガン線からなっている。温度
 計 C_1 と C_2 の間に生じた温度差 δT は 1.2-4.2 K
 の温度領域においては 50 ~ 100 mK に、4.2-15 K

では $100 \sim 200$ mK になるようにヒーター H_1 に通す熱流 Q を調整した。

$0.4 - 1.2$ K の温度領域における測定は、図 2 に示されている He^3 クライオスタットによって行った。この温度領域における温度計 C_1 と C_2 としては Allen-Bradley 社製 $\frac{1}{8}$ watt、 10Ω のカーボン抵抗温度計を用いた。温度計は He^3 の蒸気圧に対して、1962 年 He^3 蒸気圧表²⁰⁾ を使って較正した。較正式としては $1/T = \sum_{n=1}^3 A_n (\ln R)^{n-2}$ を用いた。この較正式から決めたカーボン抵抗温度計の温度と He^3 蒸気圧から求めた温度とのずれは最大 2 mK であった。図 2 に示された 2 個のヒーター H_1 と H_2 の役割は、 He^4 クライオスタットの場合と同じである。ヒーター H_1 は温度勾配をつける為のものであり、 H_2 は試料の温度を上昇させる為のものである。ヒーター H_1 に流す熱流を調整する事により、 δT が $30 \sim 80$ mK になるようにしている。 He^3 の蒸気圧は水銀拡散ポンプで減圧させている。蒸気圧の制御はニードルバルブ等で行った。

縦磁場は、主ソレノイドとその両端にとりつけられた2個の補正コイルから成る超伝導磁石により発生させた。磁場の一様性はソレノイドの主軸にそった約4cmの間で 10^{-4} のオーダーであった。横磁場は鉄心電磁石により発生させた。その磁場の一様性も縦磁場の場合とほぼ同程度であった。磁場の関数として熱伝導度測定を行った2個の試料Nb6300とNb2500に対しては、温度計の間隔はそれぞれ2.89 cmと4.01 cmであった。それ故、縦横両磁場共にこれらの距離にわたリ一様であると考えられる為、磁場の補正は行っていない。

熱伝導度算出、数値積分等は名古屋大学計算機センターのFACOM 230-60コンピュータで行った。

§ 4. 実験結果

4.1 温度の関数としての熱伝導度

Nb 6300、Nb 2500 及び Nb 195 の熱伝導度を温度の関数として 1.2-15 K、0.4-12 K 及び 1.2-12 K の温度領域において測定した。

図 3、図 4 及び図 5 はそれぞれ Nb 6300、Nb 2500 及び Nb 195 に対する測定結果を示す。 K_0 は T_c 以下の温度におけるゼロ磁場での熱伝導度測定値である。 K_n は T_c 以上においてはゼロ磁場での測定値に、 T_c 以下では磁気抵抗を補正する為 H_{c2} 以上のデータをゼロ磁場に外挿する事により得られた熱伝導度値になる。

K_n の伝導機構を調べる為、図 6 に各試料に対する $T/K_n : T^3$ の関係を示す。煩雑さを避ける為、Nb 195 に対する結果は図に示されていないが、全ての試料において $T/K_n : T^3$ の間に直線関係が成り立っている。これは § 2 で説明したように、常伝導状態における電子の熱抵抗が、電子の不純物散乱による抵抗とフォノン散乱による抵抗の和として表わされる事

を示す。Nb6300、Nb2500及びNb195 に対する A 、 B 及び $\alpha_c = \frac{B}{A} T_c^3$ の値は表1にまとめて示す。図3、図4及び図5の中にも式(2)で与えられた K_n の Makinson による曲線を示す。図3と図4からわかるように、Nb6300の K_n に対する実験結果はNb2500の実験結果と、絶対値は異なるが、その形状は非常によく似ている。しかし、図3と図5によれば、Nb6300の K_n に対する実験結果はNb195のそれとはかなり異なっている。たとえば、温度上昇に伴うフォノン散乱の強まりによって生ずる K_n の極大はNb6300とNb2500では約6.5 Kで生ずるが、Nb195では測定した温度領域においては生じていない。

次に K_S について考えてみよう。常伝導状態の場合には、既述の如く測定したすべての試料に対して K_n は電子成分のみで表わされる。しかし超伝導状態になると事情は急変する。この場合、基底状態に落ち込んだ凝縮電子は熱の運搬に関与せず、励起状態にある電子のみが熱を伝えうる。この為温度の低下とともに

エネルギーギャップが拡大し、それにつれて励起電子数が急減し、熱伝導度の電子成分も減少してゆく。この事情を反映して図3、図4及び図5からわかるように、いずれの試料の場合にも K_s は K_n よりも T_c 以下で急速に減少してゆく。 $T \lesssim 0.3 T_c$ の低温領域では、電子成分が極端に小さくなるにつれフォノン成分が次第に力を増し、やがてこれが熱伝導の支配的役割をになうようになる。この低温領域における K_s に対する支配的な伝導機構の純度による差を反映して、比較的低純度な Nb195 においてのみ、約 2.2 K で K_s が極大値を示す。次章において、低温での各試料に対する K_s を K_{es} 、 K_{gs} に分離し、この K_s の極大に関する議論をより詳細に行うことにする。

4.2 磁場の関数としての熱伝導度

Nb6300 の熱伝導度を 1.2 K - T_c の範囲で、縦横両磁場の関数として測定した。Nb2500 は 0.4 K - T_c の範囲で、縦磁場の関数として測

定した。測定はゼロ磁場のまま予め T_c 以上から測定温度まで試料を冷却させ、試料内にとじこめられた磁束を消去させた状態で行った。

図7はNb2500に対し、温度0.53 Kにおいて縦磁場を増大させていった場合と減少させていった場合の実験結果を示す。図8はNb6300に対する、温度2.10 Kでの同じ実験結果を示す。図7と図8からわかるように、実験結果は $H \lesssim 1.2 H_{c1}$ の低磁場を除いては、渦糸のピン止めによる履歴を示していない。すなわち他の温度での測定は磁場を増大させてゆく場合のみ行っている。

図9はNb6300の縦磁場の関数としての測定結果を示す。図10は同じ試料の横磁場の関数としての測定結果を示す。縦磁場の場合、熱伝導度は下部臨界磁場 H_{c1} までは殆ど一定である。磁場が H_{c1} を越え、試料内に渦糸が入り始めるにつれて熱伝導度は急激に磁場の増大につれて減少してゆく。他方、横磁場の場合は反磁場効果の為に、約 $1/2 H_{c1}$ で急激に減

少してゆく。縦横両磁場の場合、熱伝導度は極小値を通過し、その後は徐々に磁場と共に増加してゆく。そして次第に勾配を増しながら常伝導状態値に到達するまで増えつづける。常伝導状態値に達した後は、磁気抵抗の為にゆるやかに磁場と共に減少してゆく。

横磁場の場合、図10からわかるように混合状態から常伝導状態への遷移は鋭くあらわれている。しかし図8と図9をみると、縦磁場の場合には混合状態からの遷移はゆるやかにでている。この遷移のゆるやかさは試料につけられているわずかの温度勾配により生じたものとは考えられない。おそらく表面超伝導²¹⁾の影響を反映しているものと思われる。

次に磁場の増大と共に混合状態においてあらわれる熱伝導度極小 K_{min} について考えてみる。またない第2種超伝導体の場合^{22, 23)}においても過去において K_{min} が観測されている。この場合 K_{min} は所謂平均エネルギーギャップモデル²²⁾により、磁場の増大と共に混合状態において

熱伝導度のフォノン成分が減少し、一方電子成分が増大する、その結果としてあらわれるものと説明されている。しかし我々の測定においては、 K_{\min} はフォノン成分が全く存在していない T_c 近くの高温側においてもあらわれている。それ故、我々の高純度 Nb に対する実験結果のうち高温側での K_{\min} は平均エネルギーギャップモデルでは説明されず、熱伝導度に対する電子成分の寄与のみで生じるものと考えられる。つまり、磁場の増大と共に励起電子数が増大し、その為²⁴⁾に増大してゆく電子成分と、一方渦糸と電子との相互作用の⁹⁾為減少してゆく電子成分の和として生じるものと考えられる。この熱伝導度の電子成分が渦糸との相互作用の²⁴⁾為減少してゆく原因としては、最近 Clearly、Vinen と Forgan 等⁹⁾により提起されている超伝導体特有の Andreev 散乱によるものと思われる。この散乱は、渦糸の内外で超伝導秩序パラメタが空間的に変化する事により、励起電子が渦糸壁に入射した時、電子状態が

ホール状態に変わり入射してきた方向にはね返されてゆく超伝導体特有の散乱現象である。

図11は $K_{\min}(T)/K(T_c)$ の Nb6300 と Nb2500 に対する対数目盛での測定結果を示す。図12は $K_{\min}(T)/K_s(T)$ の同じ試料に対する結果を示す。図11と図12を比較しながら K_{\min} の温度依存性を考えてみよう。図12からわかるように、 K_{\min}/K_s はいずれの磁場配置の場合にも、低温で温度の関数として極小を示すが、図11では単調な変化しか示さない。 $T \gtrsim 0.4 T_c$ の高温領域においては、図11から K_{\min} の縦及び横磁場の場合の温度依存性がそれぞれ $(T/T_c)^3$ と $(T/T_c)^4$ で表わされる事がわかる。この為、図12からわかるように、高温側においては、横磁場の場合の K_{\min}/K_s は温度の低下とともに、縦磁場の場合の K_{\min}/K_s より鋭く減少している。温度が $T \sim 0.4 T_c$ より低下するにつれて、図11からわかるように $K_{\min}(T)/K(T_c)$ はそれぞれ磁場配置における $(T/T_c)^3$ または $(T/T_c)^4$ の関係からずれている。 $T \lesssim 0.15 T_c$ の低温領域においては、

K_{\min}/K_s は温度の低下と共に逆に増大している。しかし低温での K_{\min}/K_s の増大は、この温度領域での $K_{\min}/K(T_c)$ の温度依存性が、それぞれの磁場配置の場合の高温側における $(T/T_c)^3$ 又は $(T/T_c)^4$ から $(T/T_c)^2$ に移行している事を考えたならば、決して奇妙な事ではない。

K_{\min} の温度依存性に関する実験事実を説明する為には、 H_c 近傍の混合状態における電子熱伝導度とフォノン熱伝導度に関する精密な理論が必要となる。この為現在のところ温度依存性の定量的な解釈はできていない。しかしながら定性的には、実験事実は以下のような状況を表わしているものと考えられる。高温領域においては、電子成分のみによって K_{\min} があらわれる。横磁場の場合の K_{\min} は縦磁場の場合の K_{\min} よりも、Andreev散乱が強い為に鋭くあらわれる。温度の減少と共に超伝導状態における熱の担い手としてフォノンが出現し、その占める割合が次第に比重を増してくる。これに対して電子成分は減少し、や

が $T \lesssim 0.15 T_c$ の温度領域に至り、消滅してしまう。この $T \lesssim 0.15 T_c$ の低温領域においては、フォノンが超伝導状態における唯一の熱の担い手である。この場合の K_{min} は、前述の平均エネルギーギャップモデルによって説明される事になる。つまり、磁場と共にフォノン成分が減少し、他方電子成分が増大してゆく結果として K_{min} が生じるわけである。それ故この温度領域での温度依存性は高温側でのそれと異なるわけである。

図13は H_{c2} の温度依存性を示す。ここで H_{c2} は K_m のデータを外挿し、一方常伝導状態でのデータを直線的に外挿し、両者の交点として決定した。図13からわかるように、 H_{c2} の温度依存性は Gorter - Casimir の式 $H_{c2}(t) = H_{c2}(0) \frac{1-t^2}{1+t^2}$ に $t \lesssim 0.5$ の低温度側ではよく一致する。ここで $H_{c2}(0)$ は縦磁場に対しては $4100 (Oe)$ であり横磁場に対しては $4250 (Oe)$ である。低温での実験結果は H_{c2} の値の磁場方向依存性を示す。これは理論的には Hohenberg - Werthamer²⁵⁾

によって予言された如く、Ginzburg - Landau - Abrikosov 理論に含まれていない Fermi 面の異方向性を反映しているものと思われる。

図14は Nb6300 の温度 2.12 K での横磁場の場合における H_{c2} 近傍での K_m のふるまいを示す。図の実験結果は、 H_{c2} 以上の高磁場での測定値をゼロ磁場に直線的に外挿する事によって熱伝導度に対する磁気抵抗補正を施したものを示す。図14(a)からわかるように、 H_{c2} のごく近傍においては $\Delta K/K_n$ は $H_{c2} - H$ に比例して変わる。同様なふるまいは超音波吸収測定実験¹⁵⁾においては観測されている。図14(a)において H_{c2} から低磁場側にすすんでゆくと、実験データは直線からずれてはじめる。図14(b)においては同じデータを $(\Delta K/K_n)^2 : H_{c2} - H$ の形で目盛っている。図からわかるように、 H_{c2} よりかなり低磁場側においては $(\Delta K/K_n)^2$ は $H_{c2} - H$ と共に直線的に変化している。これらの図14(a)と図14(b)に示された K_m のふるまいは、定性的には HM 理論の予言と一致している。Nb6300

と Nb2500 に対するあらゆる温度における H_{c2} 近傍での測定結果は、図14において示されているふるまいと、同様のふるまいを示す。

他方、図14(b)において示された H_{c2} のごく近傍を除いた磁場領域での K_m のふるまいは、もし図の実験データの直線部分を外挿する事により仮想的な上部臨界磁場 H_{c2}^* を定義するならば、近似的に $\Delta K/K_n \propto (H_{c2}^* - H)^{1/2}$ の関係が得られ、Maki 理論による予言と一致する事になる。

我々は、高純度 Nb 試料 Nb6300 と Nb2500 に対する磁場の関数としての熱伝導測定結果を補完する為に、残留抵抗比 1090 (Nb1090) の試料と Nb195 に対しても磁場の関数として熱伝導度を測定している。Nb1090 と Nb195 の電子の平均自由行程 ℓ_e はそれぞれ $0.68 \times 10^{-3} \text{ cm}$ と $0.12 \times 10^{-3} \text{ cm}$ であり、Nb195 ですらも $\ell_e \gg \lambda$ の条件を満たしている。

図15は、Nb195 に対する縦磁場 2.77 K と横磁場 2.86 K における測定結果を $(\Delta K/K_n)^2$:

$H_{c2}-H$ の形で示す。図15からわかるように、いずれの磁場配置の場合においても、 $(\Delta K/K_n)^2$ の実験結果は H_{c2} 以下 800 (Oe) までの広い磁場範囲において $H_{c2}-H$ に比例している。このふるまいは Maki 理論の予言と一致している。そしてこの試料に対しては Nb6300 の場合のような見かけ上の臨界磁場 H_{c2}^* を考える必要はない。図15に示されている熱伝導度のふるまいは、Nb1090においても見出される。Nb195 と Nb1090 に対する実験結果は、これらの試料とほぼ同じ純度の Nb 試料に対してなされた熱伝導度測定結果と一致している。

Nb6300、2500、1090 及び 195 に対する実験結果を総合すると、比較的低純度な Nb 試料に対しては、熱伝導のふるまいは H_{c2} 以下広い磁場範囲において Maki 理論で定性的に説明される。高純度な試料の場合には、熱伝導度のふるまいは定性的には HM 理論によって説明される。この場合、もし見かけ上の臨界磁場 H_{c2}^* を導入するならば、近似的に H_{c2} より少し

離れた磁場における熱伝導度のふるまいは Maki
理論で説明される。

§ 5. 議論

5. 1 温度の関数としての熱伝導度

温度の関数としての熱伝導度測定により得られた K_s/K_n を、 K_n におけるフォノン散乱の割合を考慮した上で、KM理論と比較する。

図16はNb6300に対する測定結果を $K_s/K_n: T/T_c$ の形で示す。図に示されているKM理論曲線(式(9))を計算する際に、MühschlegelのBCS理論にもとづくエネルギーギャップ $\Delta(T)$ の温度依存性に関する計算結果を使っている。Nb2500に対する実験結果は、フォノン成分が超伝導状態において試料の純度に依存して出現しはじめる $T < 0.3 T_c$ の低温領域を除いては、Nb6300に対する実験結果と一致する。図16からわかるように、Nb6300の実験結果は $a_c = 1.41$ を用いて、高温側においてはKM理論式(9)で $\Delta(0)/k_B T_c = 2.25$ としたKM曲線と一致し、低温側では $\Delta(0)/k_B T_c = 1.75$ のKM曲線に一致している。 $T > 0.7 T_c$ の温度領域においては $\Delta(0)/k_B T_c = 1.75$ のKM曲線からのずれが見出される。この $T > 0.7 T_c$ の温度領域

においては、図3で示されたように K_n が 6.5 K で極大値に達していることから、フォノン散乱が支配的である事がわかる。

図17において、比較的低純度の Nb195 に対する K_s/K_n の実験結果を KM 理論と比較してある。図からわかるように、この試料に対する実験結果は $a_c = 0.22$ 、 $\Delta(0)/kT_c = 1.85$ の KM 理論曲線と一致し、Nb6300の場合にみられるような高温側における理論曲線からのずれは見出されない。又この場合の KM 理論曲線は、全温度領域にわたり不純物散乱の極限の場合としての BRT 理論曲線にかなり近づいている。それ故 BRT 理論は、他の多くの超伝導体の場合と同様、Nb の不純物散乱の極限の場合における電子熱伝導度を説明しうるものと考えられる。

図16と図17に示されている2つの実験結果から、Nb6300 の場合高温側における K_s/K_n のふるまいの異常は、エネルギーギャップの実際の増大よりも強いフォノン散乱の存在に起因している事がわかる。

超伝導状態における電子熱伝導度のフォノン散乱項を2通りの方法で求め、得られた散乱項を強結合超伝導体及び弱結合超伝導体のそれと比較し、議論しよう。最初に、不純物散乱の極限の場合の電子熱伝導度に対してはBRT理論式(7)を用いて、Nb6300の測定結果からフォノン散乱項を求める。次に、Nb6300とNb195の測定結果を組み合わせる事によりフォノン散乱項を求める。フォノン伝導が無視できる $T > 0.3 T_c$ の温度領域に限定して話を進めることにする。この温度領域では熱伝導度は純粹に電子成分のみである。換算温度 t の関数として f, g を、 $f \equiv \left(\frac{K_{es}}{K_{en}}\right)_i$ 、 $g \equiv \left(\frac{K_{es}}{K_{en}}\right)_g$ の如く定義する。つまり f と g は不純物散乱及びフォノン散乱に対する超伝導状態における電子熱伝導度の常伝導状態におけるその比である。超伝導状態における電子熱抵抗が、フォノンによる散乱に対する熱抵抗と不純物による散乱に対する熱抵抗の和であると仮定すれば、

$$\frac{K_{en}}{K_{es}} = \frac{1}{f(1+a)} + \frac{a}{g(1+a)} \quad (21)$$

が得られる。

Nb6300 に対する K_s/K_n と Q の実験値を用いて、式(21)から Nb6300 のフォノン散乱関数 g を求める。関数 f としては、 $\Delta(0)/k_B T_c = 1.75$ の KM 理論曲線が不純物散乱が支配的な低温側での Nb6300 の実験結果とよく一致している為、 $\Delta(0)/k_B T_c = 1.75$ の BRT 理論式を用いる事は妥当な事である。このようにして導き出された関数 g は白丸で図16に示されている。

次に、Nb6300 と Nb195 に対する実験結果を結合させ、フォノン散乱関数 g を求めてみる。2つの試料の実験結果から、式(21)の形の2つの方程式が得られ、それを解く事により f と g を求める事ができる。このようにして得られた関数 g は、図16に太い実線で示してある。以上の相異なる2つの方法により得られた関数 g は、これらの導き方が正しいと考えられる高温側ではよく一致している。

関数 g との比較の為に、 $a_c = \infty$ (つまりフォノン散乱の極限の場合) に対する KM 理論

式も図16に示してある。この場合のKM理論式が弱結合超伝導体のフォノン散乱の極限の場合に対する実験結果を説明できる事はよく知られている。しかし我々が導いた関数 g は $a_c = \infty$ に対するKM理論曲線よりもかなり下側にずれている。さらに関数 g の $t=1$ での勾配の極限值は、弱結合超伝導体の場合の1.5と異なり2.8を示す。他方PbやHgの様な強結合超伝導体の場合、勾配の極限值が4~9になる事が知られている。^{26, 27)} Nbは弱結合超伝導体の勾配の極限值と強結合超伝導体の極限值の中間の極限值をもつ。

AmbegaokarとWoo⁴⁾はPbのフォノン散乱項の勾配の極限值が大きな値になる理由として、次のものをあげている。第1に、強結合超伝導体においては $\Delta(0)/k_B T_c$ が大きな値をとる為 $\left. \frac{\partial \Delta^2}{\partial t} \right|_{t=1}$ が弱結合超伝導体の場合より大きくなる事。第2に、励起電子のフォノン散乱に対する寿命 τ' が、弱結合超伝導体に比べエネルギーと共にすばやく減少する事。第3に、超伝導状

態におけるフォノン散乱に対する寿命の常伝導状態におけるそれの比 $\Gamma_s^{-1}(\omega, T) / \Gamma_n^{-1}(\omega, T)$ が温度の減少と共に減少する事。これら3つの要因が重なり Pb の場合に大きな極限勾配が生じているとした。現在の Nb の場合には、得られた $\Delta(0)/k_B T_c$ の値は 1.75 ~ 1.85 であり、これは BCS 理論における予言値 1.77 とほぼ一致している。それ故、Nb の場合にはフォノン散乱による寿命の強いエネルギー、温度に対する依存性が大きな極限勾配をひきおこしているものと考えられる。

ここで、これまで無視してきたフォノン伝導が無視しえない $T \lesssim 0.3 T_c$ の低温領域に話を移そう。図16と図17において示されているように、この低温領域においては K_s に対するフォノン伝導成分の出現の為、 K_s/K_n の実験結果は KM 理論曲線よりかなりずれている。各試料に対する K_s を $K_s = K_{es} + K_{gs}$ と表わした時、 K_{es} に対して KM 理論を仮定すれば、 K_{es} と K_{gs} を分離する事ができる。図18は K_{es} として $\Delta(0)$

$\Delta/k_B T_c = 1.75$ の K M 理論式を使った場合の、Nb 6300 に対する K_{es} と K_{gs} の分離結果を示す。図 19 は K_{es} に対し $\Delta(0)/k_B T_c = 1.85$ に対する K M 理論式を使った場合の、Nb 195 の K_{es} と K_{gs} を示す。図 18 と図 19 を参照しながら、§ 4 で述べていた Nb 195 の場合に生じる $T = 2.2 K$ での K_s の極大について考えてみる。いずれの試料の場合にも $T \lesssim 0.3 T_c$ の低温領域では、 K_{es} は不純物散乱に起因している為に純度と共に著しく変化する。一方、 K_{gs} はフォノンの電子による散乱により生じている為、純度に K_{es} 程依存しない。その為に Nb 6300 の場合には、温度の減少に伴う K_{gs} の増大は Nb 195 の場合程重要でなくなり、 K_{es} のみの減少が強くなり K_s に極大は生じない。しかし Nb 195 の場合には、温度の減少に伴う K_{gs} の増大は K_{es} の減少と同程度に作用し、この結果として K_s に極大があらわれるものと考えられる。

5.2 磁場の関数としての熱伝導度

H_{c2} 近傍の混合状態における磁場の関数としての熱伝導度の測定結果を、§4に記述した方法で磁気抵抗を補正したうえで、HM理論と定量的に比較する。HM理論におけるパラメタムを計算する為、次の値を使う。反磁場係数 D は縦磁場の場合はゼロ、横磁場の場合は $1/2$ ²⁸⁾ である。 v_F の値は Finmore 等のデータを使い 3.0×10^7 cm/sec とした。 κ_2 の値も Finmore ²⁸⁾ 等のデータを使用した。

次に電子のフォノンによる散乱の効果について考えよう。前述の温度の関数としての熱伝導度測定結果によれば、 $T \approx 6.5$ K の高温側においてはかなりこの散乱が強くあらわれている。しかしこれから HM理論と定量的比較を行う低温度領域においては、電子のフォノンによる散乱の影響はごくわずかしが存在しない。ちなみに HM理論はこの散乱効果を取り入れていない。

図20において、Nb6300に対する縦磁場 1.48 K

及び横磁場1.30 Kでの実験データをHM理論と比較してある。図20(a)において、実線は H_{c2} のごく近傍における実験データと一致させる事により得られたHM理論曲線を示す。この手続きにおいて $N(0) = 2.3 \times 10^{36} \text{ cm}^{-3} \text{ erg}^{-1}$ を得た。この値は²⁹⁾ van der HoevenとKeesomによる比熱測定実験から得られた値 $N(0) = 5.6 \times 10^{34} \text{ cm}^{-3} \text{ erg}^{-1}$ より著しく大きい。図20(a)からわかるように、 H_{c2} よりもかなり低磁場側においては、HM理論曲線は実験結果からずれてくる。図20(b)において、縦磁場の場合と同じ $N(0)$ 値を使ったHM理論曲線が破線で示されている。図20(b)からわかるように、HM理論曲線は横磁場での実験結果を全く説明できない。過去において³⁰⁾ Nb単結晶に対する超音波吸収測定実験により、超音波吸収係数が著しく結晶軸方向と磁場のなす角度に依存し、この異方性がNbの異方的バンド構造と結んでいる可能性が報告されている。熱伝導度も超音波吸収係数の場合と同様、結晶軸方向に依存しているもの

と思われる。それ故、HM理論と横磁場における実験結果との不一致は、HM理論がNbのバンド構造詳細を全く無視している為であると思われる。

図21は縦磁場中での2.10 K、2.81 K、3.96 K及び5.08 Kでの実験データとHM理論の比較を示す。HM理論曲線は1.48 Kで得られた値 $N(0) = 2.3 \times 10^{36} \text{ cm}^{-3} \text{ erg}^{-1}$ を使って引いてある。図からわかるように、HM曲線は2.81 K以下の低温度領域における実験結果とは、 H_{c2} 近傍においては一致している。しかし $T \geq 4 \text{ K}$ の高温度領域においては、理論曲線は H_{c2} 近傍においてさえ実験結果と一致しない。

H_{c2} のごく近傍における熱伝導度の磁場係数 $A \equiv d(\Delta K / K_n) / d(H_{c2} - H) \Big|_{H_{c2} - H = 0}$ のNb 6300とNb 2500に対する温度依存性を図22に示す。図22からわかるように、縦磁場における磁場係数 $A_{||}$ の実験結果はNb 6300とNb 2500とで互に一致している。係数 $A_{||}$ の純度依存性に関するこのふるまいは、 A が ξ_c に比例する事を予言し

ている HM 理論と対照的である。Nb2500 に対して $N(0) = 2.3 \times 10^{36} \text{ cm}^{-3} \text{ erg}^{-1}$ を用いて、 A_{11} の Nb2500 に対する 1.48 K の理論値を算出してみると 0.0016 ($0e^{-1}$) になる。しかるにこの理論値は Nb2500 の 1.35 K における実験値の半分以下になってしまう。HM 理論は電子の不純物散乱の他に、§4. で述べた Andreev 散乱が H_{c2} 近傍においても存在することを仮定し、この散乱効果をも取り入れている。そして理論における K_m の l_e 依存性は主にこの Andreev 散乱の効果を考える事により生じている。しかしながら我々の実験結果において得られた「磁場係数 A が Nb6300 と Nb2500 との間で l_e 依存性を示さない」という事実は、励起電子を減衰させる余計な機構を考えず、電子の不純物による散乱のみを考えれば次の如く理解される。電子の不純物による散乱においては、混合状態と常伝導状態における電子の寿命は l_e に比例する。 K_m と K_n は近似的にそれぞれの状態における電子の寿命に比例している為

$\Delta K/K_n$ は純度依存性を示さない。より高純度な Nb に対して磁場係数 A の純度依存性の有無を検証する実験を計画している。

全温度領域にわたり、磁場係数 $A_{||}$ の温度依存性は横磁場の場合の磁場係数 A_{\perp} の温度依存性と異なっている。 $A_{||}$ は $t \leq 0.45$ の低温側では A_{\perp} より大きく、 $t \geq 0.45$ の高温側では A_{\perp} より小さい。縦磁場の場合には励起電子は有限ギャップ中を BCS 準粒子の如くふるまい、横磁場の場合にはギャップレス領域を動く事が知られている⁵⁻⁷⁾。係数 A の磁場方向に関する異方性は、これらの励起電子のエネルギー分裂における異方性を直接反映しているものと思われる。温度が T_c に近づくにつれて、 $A_{||}$ と A_{\perp} はなめらかに減少しているが、これは超音波吸収測定実験の結果とは異なっている¹⁵⁾。

1.48 K での実験値に規格化した Nb 6300、縦磁場の場合の HM 理論曲線を図 22 に太い実線で示す。理論曲線の形状は特に実験結果と

高温側において対照的である。これは超音波吸収測定実験¹⁵⁾において、HM理論曲線と超音波吸収係数の実験結果が、全温度領域において一致する結果が示されているのと全く異なっている。熱伝導度の磁場係数 A_{\parallel} と A_{\perp} の温度依存性を説明できる理論は存在しない。

図23において H_{c2} から少し離れた磁場領域における熱伝導度の磁場係数 $C \equiv d(\Delta K/K_{\parallel})/d(H_{c2}^* - H)^{1/2}$ の温度依存性を示す。図において実線と破線はそれぞれ縦磁場と横磁場の場合の $N(0) = 2.1 \times 10^{33} \text{ cm}^{-3} \text{ erg}^{-1}$ を用いたMaki理論曲線を示す。

この $N(0)$ の値はHM理論の場合とは逆に比熱測定から得られている値よりはるかに小さくなっている。磁場係数 C の温度依存性の実験結果は $t < 0.2$ の低温度領域を除いては $N(0) = 2.1 \times 10^{33} \text{ cm}^{-3} \text{ erg}^{-1}$ のMaki理論曲線に合致している。しかし縦磁場の場合に温度が $t \sim 0.2$ から低下してゆくにつれ、磁場係数 C の実験点はMaki理論曲線より著しくずれてくる。

つぎに、磁場係数 C のNb6300とNb2500の間

での純度依存性について考えてみる。図23において明らかなように、係数Cも係数Aの場合と同様純度依存性を示さない。この実験結果はMaki理論の予言と一致し、過去において超音波吸収測定実験で報告された、超音波吸収^{8,9)}係数が純度依存性を示すという実験結果と異なっている。

図24において、Nb 6300とNb 2500、それにNb 1090とNb 195の測定から得られたMaki理論に対する熱伝導度の磁場係数Cの l_e 依存性を示す。いずれの温度の場合においても、 $l_e \geq 0.7 \times 10^{-3} \text{ cm}$ の領域においてはCの l_e 依存性は見出されない。しかし、 $l_e \leq 0.7 \times 10^{-3} \text{ cm}$ の領域においてはCは l_e に強く依存している。Cの l_e 依存性に関するこれらのふるまいは、 $l_e \geq 0.7 \times 10^{-3} \text{ cm}$ の高純度領域においてのみ、Makiの予言と一致している。

§ 6. 結論

6.1 温度の関数としての熱伝導度

Nb6300、Nb2500 及び Nb195 の K_s 、 K_n を温度の関数として測定した。これら試料の K_n の測定結果は、電子熱抵抗が不純物散乱による熱抵抗とフォノン散乱による熱抵抗の和で表わされるとした Makinson の式に良く従っている。

Nb195 の K_s/K_n の実験結果は、 $a_c = 0.22$ 、 $\Delta(0)/k_B T_c = 1.85$ の KM 理論により良く説明される。又この場合、KM 理論式が BRT 理論式とかなり良く一致している事から、BRT 理論は他の多くの超伝導体の場合と同様、Nb の不純物散乱に対する熱伝導度を説明できる。

Nb6300 の K_s/K_n の実験結果を KM 理論と比較した場合には、低温側では $a_c = 1.41$ 、 $\Delta(0)/k_B T_c = 1.75$ の理論曲線と一致するが、 $T/T_c > 0.7$ の高温側では理論曲線からぬずれが生じる。高温側での K_s/K_n のこの異常なふるまいはエネルギーギャップの実際の変化に基づくもの

でなく、強いフォノン散乱に起因している。

超伝導状態における電子熱伝導度のフォノン散乱項の常伝導状態における散乱項に対する比 $(K_{es}/K_{en})_g$ を Nb の測定結果より求めた。 $(K_{es}/K_{en})_g$ の $T = T_c$ での極限勾配は弱結合超伝導体の場合の 1.5 と異なり 2.8 となる事が判明した。この極限勾配が弱結合超伝導体の場合の倍近く大きな値になる事の理由としては、フォノン散乱に対する電子の寿命 τ^{-1} の強いエネルギー、温度に対する依存性が考えられる。

6.2 磁場の関数としての熱伝導度

Nb 6300 と Nb 2500 に対する磁場の関数としての熱伝導度測定により、 $\Delta K/K_0$ は H_{c2} のごく近傍の混合状態では $H_{c2} - H$ に比例して変わり、これにつづく低磁場領域では $(H_{c2} - H)^{1/2}$ に近似的に比例して変わる事が判明した。これらの H_{c2} 近くの混合状態での熱伝導度のふるまいは定性的には HM 理論により説明される。

縦磁場配置の場合、 H_{c2} 近傍の混合状態で

の測定結果は $T \leq 3 \text{ K}$ の低温領域においては $N(0) = 2.3 \times 10^{36} \text{ cm}^{-3} \text{ erg}^{-1}$ を使った HM 理論により定量的に説明される。この $N(0)$ の値は比熱測定から得られた値 $N(0) = 5.6 \times 10^{34} \text{ cm}^{-3} \text{ erg}^{-1}$ よりもかなり大きい。 $T \geq 4 \text{ K}$ の高温領域では、実験結果は H_{c2} 近傍においてさえ $N(0) = 2.3 \times 10^{36} \text{ cm}^{-3} \text{ erg}^{-1}$ の HM 理論曲線から著しくずれている。

横磁場の場合の実験結果は、低温においてさえ縦磁場の場合において得られた $N(0) = 2.3 \times 10^{36} \text{ cm}^{-3} \text{ erg}^{-1}$ を使った HM 理論とは一致しない。

H_{c2} のごく近傍において得られた熱伝導度の磁場係数は Nb6300 と Nb2500 の間で純度依存性を示さない。これは HM 理論の予言と一致しない。又磁場係数の温度依存性に対する実験結果は、特に高温側において、HM 理論と著しいずれを示す。

他方 H_{c2} のごく近傍を除く混合状態における熱伝導度のふるまいは、仮想的な上部臨界磁場 H_{c2}^* を導入する事によってのみ、Maki 理論

によっても説明される。又この磁場領域において得られた磁場係数 C の温度依存性は $T < 0.2 T_c$ の低温度領域を除いては、 $N(0) = 2.1 \times 10^{33} \text{ cm}^{-3} \text{ erg}^{-1}$ の Maki 理論曲線と一致する。この $N(0)$ の値は HM 理論の場合とは逆に、比熱測定から得られた値よりも小さくなっている。係数 C は Nb 6300 と Nb 2500 の間で純度依存性を示さない。この実験結果は Maki 理論の予言と一致し、超音波吸収実験結果とは矛盾している。

§ 7. 謝辭

論文作成に當り、あらゆる面において献身的に協力して下さい、多大の有効かつ適切な助言を与えて下さった益田義賀先生に深く感謝の意を表わしたい。又実験技術上の御指導をして下さった馬宮孝好先生、熱伝導度測定用クライオスタット等の製作に従事して下さい、理学部金工諸氏、He供給面において幾多の御配慮を賜わった極低温室諸氏にも感謝の意を表わしたい。

参考書

- 1) J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer : Phys. Rev. 108 (1957) 1175.
- 2) J. Bardeen, G. Rickayzen and L. Tewordt : Phys. Rev. 113 (1959) 982.
- 3) L. P. Kadanoff and P. C. Martin : Phys. Rev. 124 (1961) 670.
- 4) V. Ambegaokar and J. Woo : Phys. Rev. 139 (1965) A 1818.
- 5) K. Maki : Phys. Rev. 158 (1967) 397.
- 6) K. Maki : Phys. kondens. Materie 8 (1969) 305.
- 7) K. Maki : Phys. Rev. 156 (1967) 437.
- 8) E. M. Forgan and C. E. Gough : Phys. Letters 26A (1968) 602.
- 9) W. F. Vinen, E. M. Forgan, C. E. Gough and M. J. Hood : Physica 55 (1971) 94.
- 10) Y. Muto, K. Noto, T. Mamiya and T. Fukuroi : J. Phys. Soc. Japan 23 (1967) 130.

- 11) K. Noto : J. Phys. Soc. Japan 26 (1969) 710.
- 12) R. Kagiwada, M. Levy, I. Rudnick, H. Kagiwada and K. Maki : Phys. Rev. Letters 18 (1967) 74.
- 13) A. Ikushima, K. Kajimura and F. Akao : Phys. Letters 25 A (1967) 151.
- 14) A. Houghton and K. Maki : Phys. Rev. B4 (1971) 843.
- 15) F. Carsey and M. Levy : Phys. Rev. Letters 27 (1971) 843.
- 16) B. K. Moore and C. B. Satterthwaite : Phys. Rev. Letters 28 (1972) 28.
- 17) R. E. B. Makinson : Proc. Cambridge Phil. Soc. 34 (1938) 474.
- 18) K. Maki and T. Tsuzuki : Phys. Rev. 139 (1965) A868.
- 19) U. Brandt, W. Pesch and L. Tewordt : Z. Physik 201 (1967) 209.
- 20) R. H. Sherman, S. G. Roberts and T. R. Sydorik : J. Res. Nat. Bur. Stand. (USA) 68A (1964) 579.
- 21) D. Saint-James and P. G. de Gennes : Phys. Letters 7 (1963) 306.

- 22) L. Dubeck, P. Lindenfeld, E. A. Lynton and H. Rohrer :
Phys. Rev. Letters 10 (1963) 98 ; Rev. mod. Phys. 36
(1964) 110.
- 23) S. M. Wasim and N. H. Zebouni : Phys. Rev. 187 (1969) 539.
- 24) R. M. Clearly : Phys. Rev. 175 (1968) 587 ; *ibid.* B1
(1970) 169.
- 25) P. C. Hohenberg and N. R. Werthamer : Phys. Rev. 153 (1967)
493.
- 26) J. H. P. Watson and G. M. Graham : Can. J. Phys. 41 (1963)
1738.
- 27) J. K. Hulm : Proc. Roy. Soc. (London) 98 (1950) A204.
- 28) D. K. Finnemore, T. F. Stromberg and C. A. Swenson : Phys. Rev.
149 (1966) 231.
- 29) B. J. C. Van der Hoeven and P. H. Keesom : Phys. Rev. 134
(1964) A1320.
- 30) C. E. Gough : Solid State Commun. 6 (1968) 215.

図の説明

図1 He^4 クライオスタット。

図2 He^3 クライオスタット。

図3 温度の関数としての Nb6300 の熱伝導度。

Δ と \blacktriangle はそれぞれ縦磁気抵抗と横磁気抵抗を補正する為、上部臨界磁場以上の熱伝導度値をゼロ磁場に外挿した値。 \bullet はゼロ磁場での熱伝導度。—— は K_n に対する $1/K_n = 0.080/T + 1.55 \times 10^{-4} T^2$ を示す。

図4 温度の関数としての Nb2500 の熱伝導度。

Δ は縦磁気抵抗を補正する為、上部臨界磁場以上の熱伝導度値をゼロ磁場に外挿した値。 \bullet はゼロ磁場での熱伝導度。—— は K_n に対する $1/K_n = 0.23/T + 4.18 \times 10^{-4} T^2$ を示す。

図5 温度の関数としての Nb195 の熱伝導度。

Δ は縦磁場を 5.3 kOe かけて測定した熱伝導度。(Nb195 の場合、磁気抵抗の存在しない事はあらかじめ調てある。) \bullet はゼロ磁場での熱伝導度。—— は K_n に対する $1/K_n = 2.79/T + 8.27 \times 10^{-4} T^2$ を示す。

図6 Nb6300とNb2500に対する $T/K_n: T^3$ の実験結果。Nb195に対する結果は煩雑さを避ける為省略した。

図7 Nb2500の0.53 Kでの縦磁場配置において磁場を増加していった時(○)と減少させていった時(●)の熱伝導度。挿入図は H_c 近傍での熱伝導度のふるまい。

図8 Nb6300の2.10 Kでの縦磁場配置において磁場を増加していった時(○)と減少させていった時(●)の熱伝導度。挿入図は H_c 近傍での熱伝導度のふるまい。

図9 縦磁場中でのいくつかの温度におけるNb6300の熱伝導度。

図10 横磁場中でのいくつかの温度におけるNb6300の熱伝導度。

図11 T_c での熱伝導度に規格化した熱伝導度極小 $K_{min}(T)/K(T_c)$:換算温度 T/T_c 。

図12 超伝導状態での熱伝導度に規格化した熱伝導度極小 $K_{min}(T)/K_s(T)$:換算温度 T/T_c 。
——と----はそれぞれ縦磁場及び横磁場中での実験曲線。

図13 縦磁場($H \parallel [100]$)及び横磁場($H \perp [100]$)
 の場合の H_{c2} の温度依存性。——と-----は
 それぞれ $H_{c2}(0) = 4100$ (Oe) と $H_{c2}(0) = 4250$ (Oe)
 に対する Gorter-Casimir 式を示す。

図14 横磁場 2.12 K における Nb6300 の熱伝導
 度。(a) と (b) はそれぞれ実験結果を $\Delta K / K_n$:
 $H_{c2} - H$ 及び $(\Delta K / K_n)^2$: $H_{c2} - H$ で示す。(a)
 と (b) で直線は実験結果に対する線形適合
 を示す。(b) で矢印は Maki 理論に対する
 仮想的な上部臨界磁場 H_{c2}^* に対応している。

図15 Nb195 の縦磁場 2.77 K と横磁場 2.86 K
 における熱伝導度を $(\Delta K / K_n)^2$: $H_{c2} - H$ で
 示す。(a) と (b) で直線は実験結果に対す
 る線形適合を示す。

図16 Nb6300 に対する K_s / K_n : T / T_c 。○は B R
 T を仮定して Nb6300 の実験結果から得
 られた電子のフォノン散乱に対する関数
 g 。——は Nb6300 と Nb195 の実験結果か
 ら得られた電子のフォノン散乱に対する
 関数 g 。——は $a_c = 1.41$ 、 $\Delta(0) / k_B T_c = 1.75$
 の KM 理論曲線。-----は $a_c = 1.41$ 、 $\Delta(0) / k_B T_c$

= 2.25 の KM 理論曲線。——は $a_c = \infty$ 、

$\Delta(0)/k_B T_c = 1.75$ の KM 理論曲線。

図17 Nb195の $K_s/K_n: T/T_c$ 。——は $a_c = 0.22$ 、

$\Delta(0)/k_B T_c = 1.85$ の KM 理論曲線。----は

$\Delta(0)/k_B T_c = 1.85$ の BR 理論曲線。

図18 Nb6300 の低温での超伝導状態における熱伝導度の分離。●は K_s の測定結果。

——は K_s の実験曲線。——と----はそれぞれ

それぞれ K_s から分離された K_{es} と K_{gs} 。

図19 Nb195 の低温での超伝導状態における熱伝導度の分離。●は K_s の測定結果。

——は K_s の実験曲線。——と----はそれぞれ

それぞれ K_s から分離された K_{es} と K_{gs} 。

図20 Nb6300 の縦磁場 ($H \parallel [100]$) 1.48 K と横

磁場 ($H \perp [100]$) 1.30 K での $(\Delta K/K_n)^2$:

$H_{c2} - H$ で示された H_{c2} 近傍での実験結果。

——と----はそれぞれ縦磁場と横磁場の
場合の $N(0) = 2.3 \times 10^{36} \text{ cm}^{-3} \text{ erg}^{-1}$ に対する
 HM 理論曲線。

図21 Nb6300 の縦磁場 ($H \parallel [100]$) 2.10、2.81、

3.96 及び 5.08 K での $(\Delta K/K_n)^2$: $H_{c2} - H$ で

示された H_{c2} 近傍での実験結果。——は縦磁場の場合の $N(0) = 2.3 \times 10^{36} \text{ cm}^{-3} \text{ erg}^{-1}$ に対する HM 理論曲線。

図22 Nb6300 と Nb2500 の H_{c2} のごく近傍での磁場係数 $A \equiv d(\Delta K/K_n)/d(H_{c2}-H)|_{H_{c2}-H=0}$ の温度依存性。——と-----はそれぞれ縦磁場と横磁場の場合の A の実験曲線。——は $N(0) = 2.3 \times 10^{36} \text{ cm}^{-3} \text{ erg}^{-1}$ に対する Nb6300、縦磁場の場合の A の HM 理論曲線。

図23 Nb6300 と Nb2500 の H_{c2} から少しはなれた磁場領域での磁場係数 $C \equiv d(\Delta K/K_n)/d(H_{c2}^* - H)|_{H_{c2}^* - H=0}$ の温度依存性。 H_{c2}^* は $(\Delta K/K_n)^2 : H_{c2} - H$ の実験結果の直線部分の外挿によって得られる仮想的な臨界磁場。——と-----はそれぞれ $N(0) = 2.1 \times 10^{33} \text{ cm}^{-3} \text{ erg}^{-1}$ に対する縦磁場と横磁場の場合の Maki 理論曲線。

図24 Maki 理論との比較から得られる磁場係数 C の縦磁場の場合の実験結果：電子平均自由行程 l_e 。

表1. 研究したNb試料の特性。RRRは残留抵抗比。 K_η は $1/K_\eta = A/T + BT^2$ の如く表わされる。 $a_c = BT_c^3/A$ は T_c での電子熱伝導度の不純物散乱に対するフォノン散乱の比を意味する。

試料	RRR	A ($W^{-1}cmK^2$)	B ($W^{-1}cmK^{-1}$)	a_c	T_c (K)
Nb6300	6300	0.080	1.55×10^{-4}	1.41	9.10
Nb2500	2500	0.23	4.18×10^{-4}	1.33	9.10
Nb195	195	2.79	8.27×10^{-4}	0.22	9.00

He^4 クライオスタット

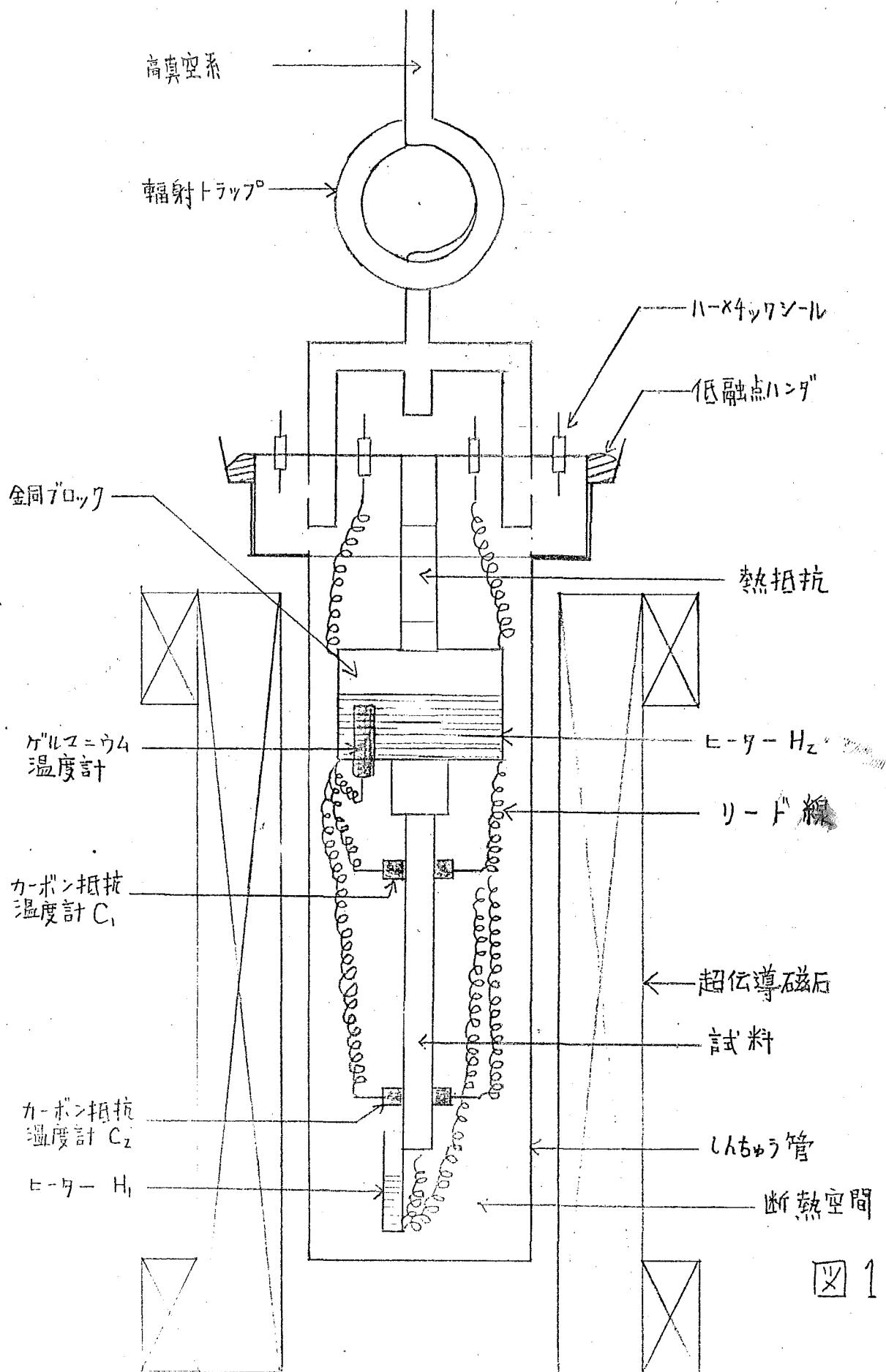
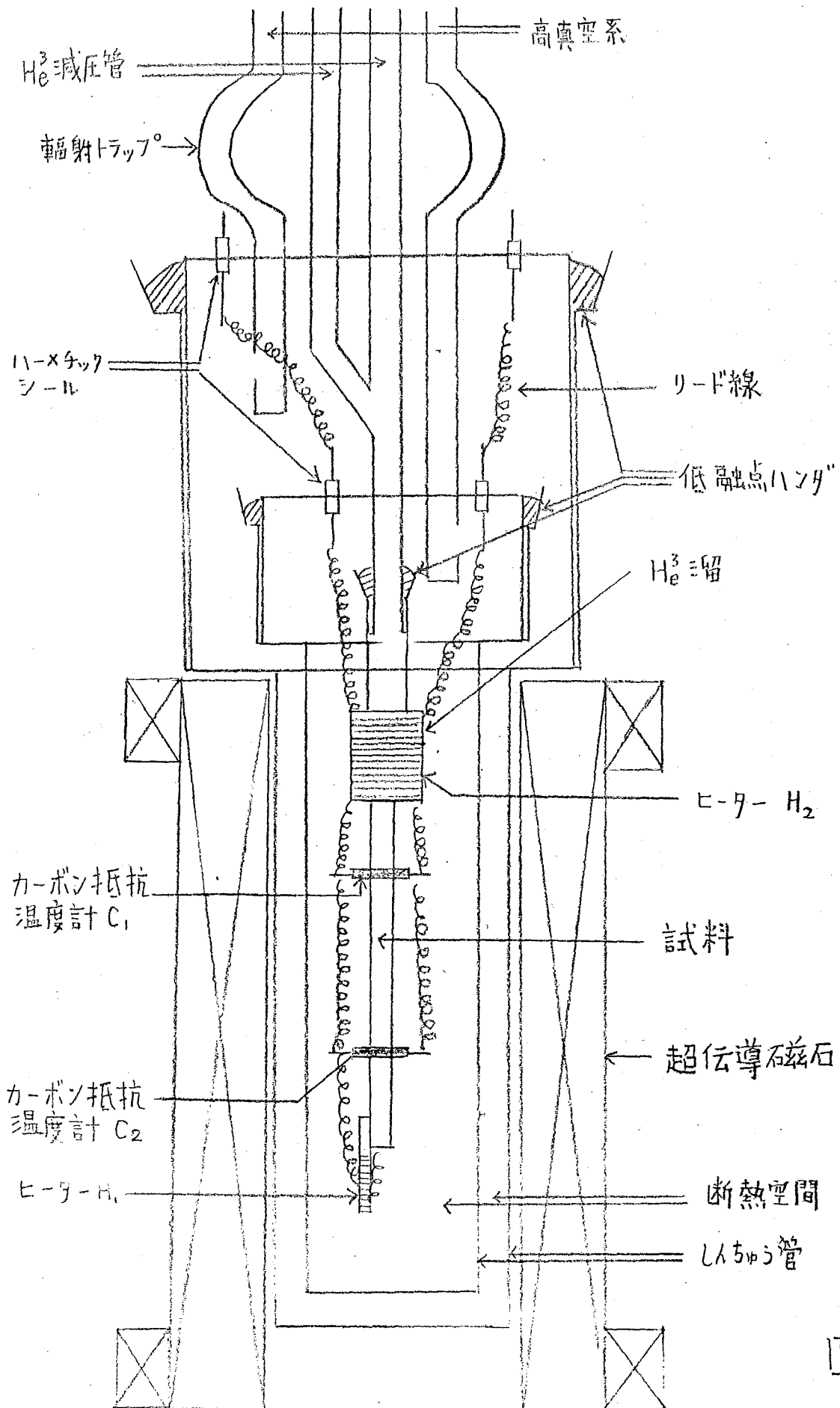
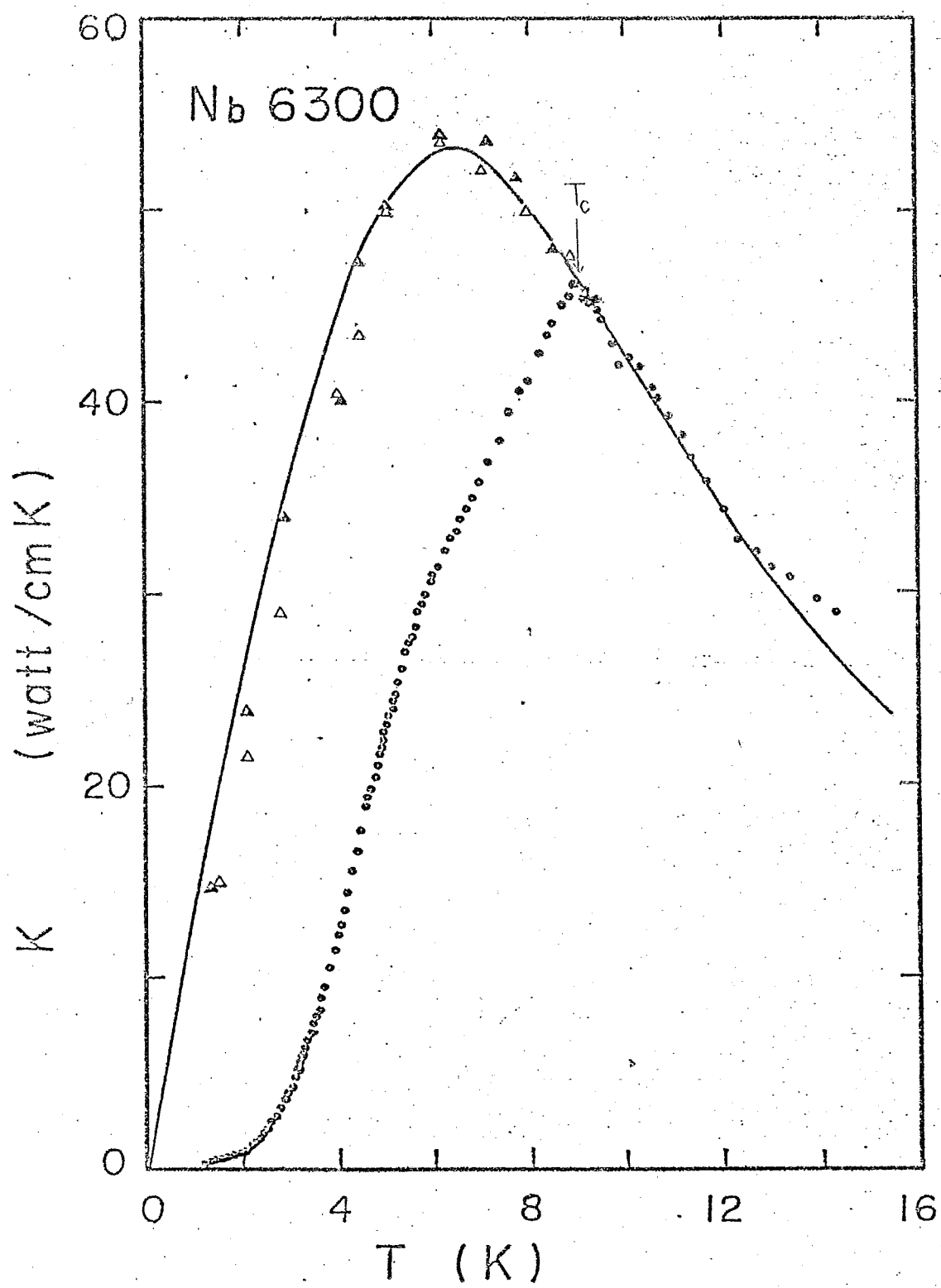


図 1

He^3 クライオスタット





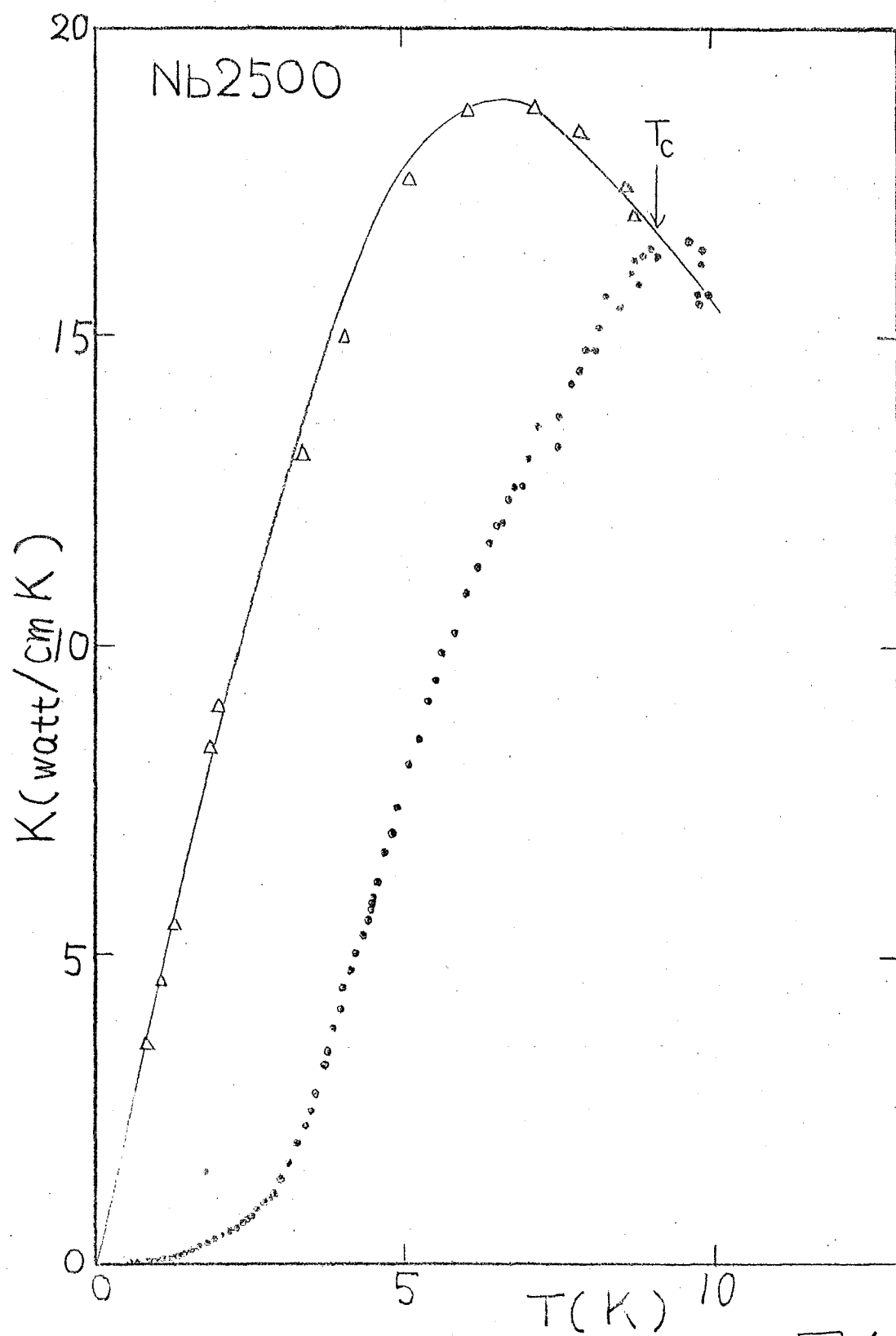
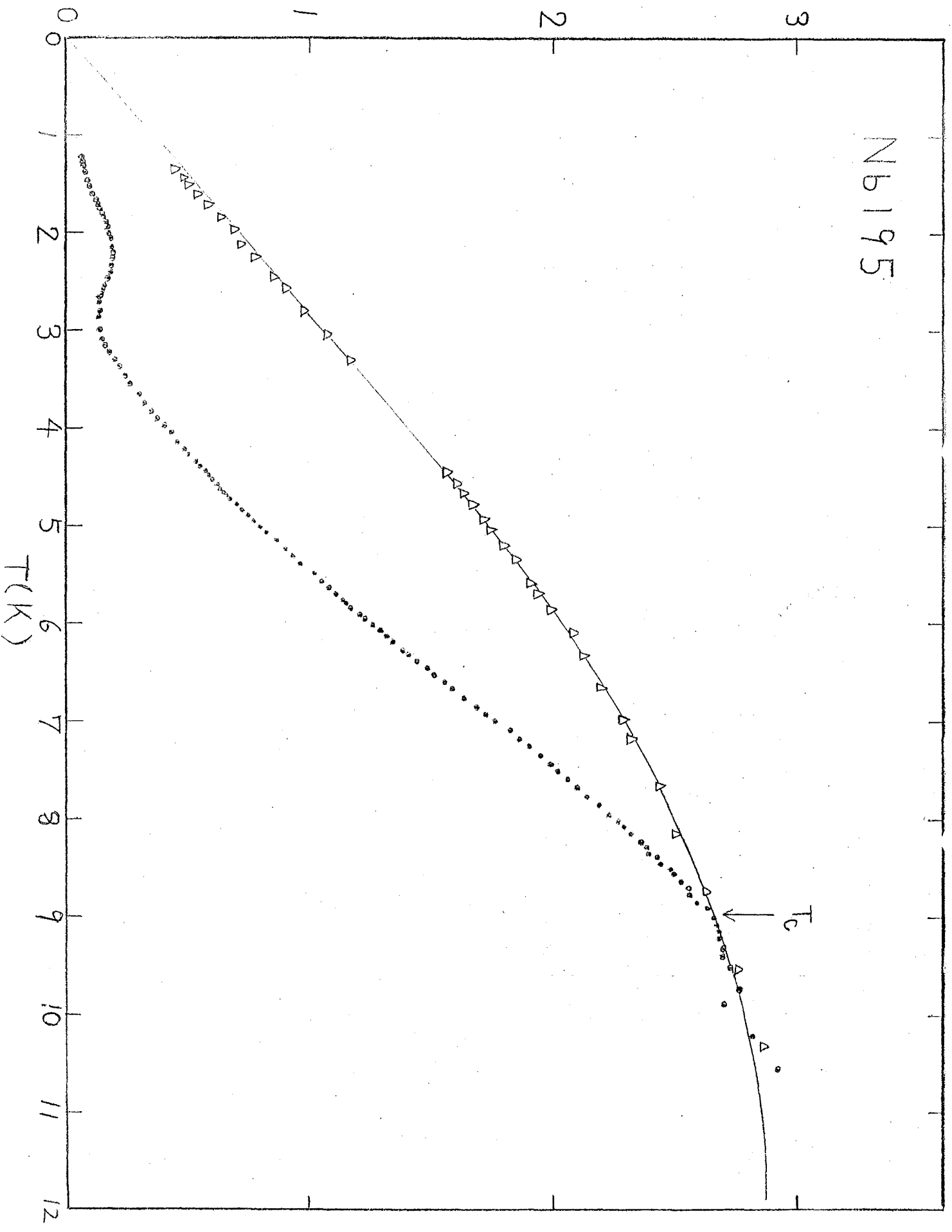


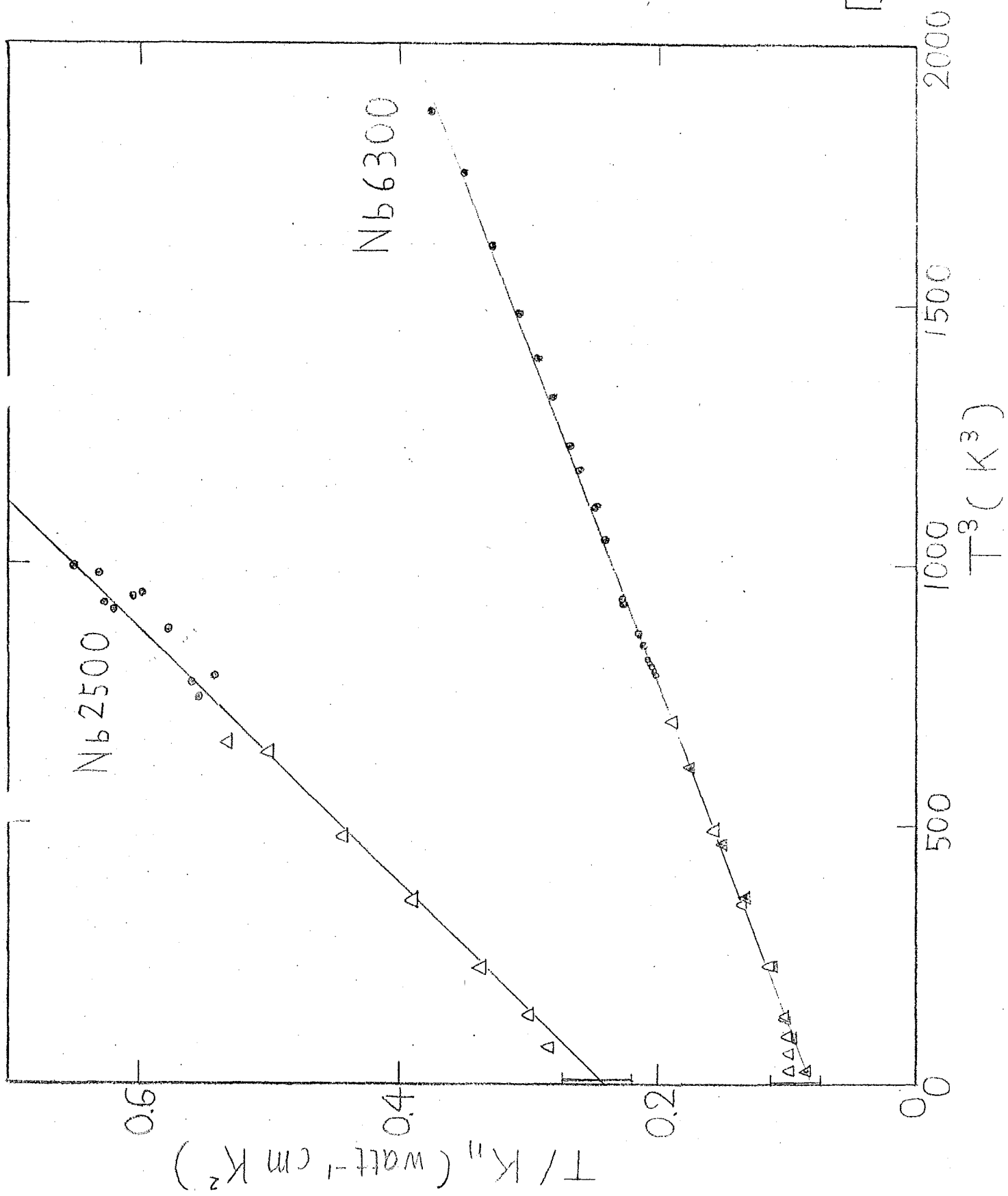
图4

Nb195

$K(\text{watt/cm K})$



$T(K)$



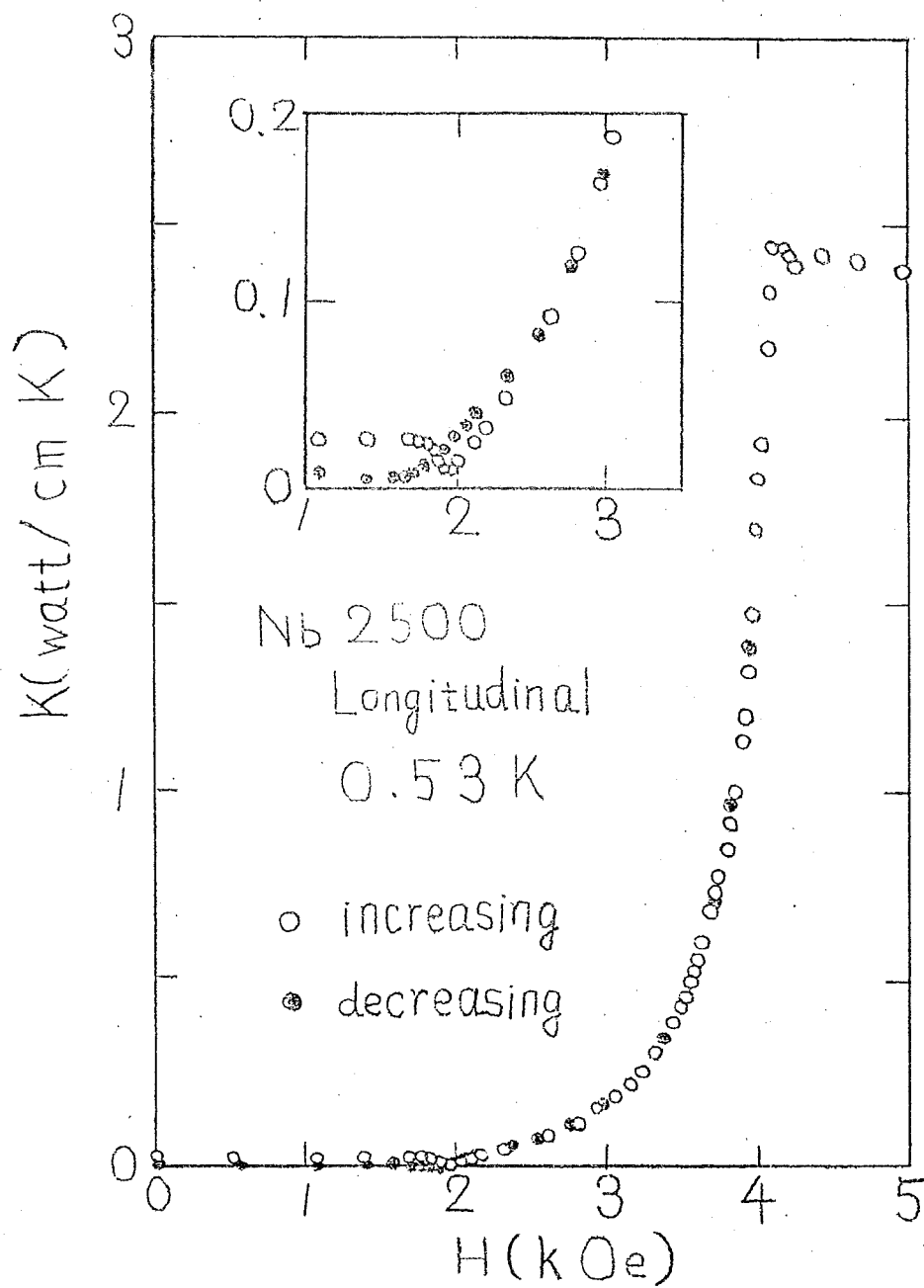
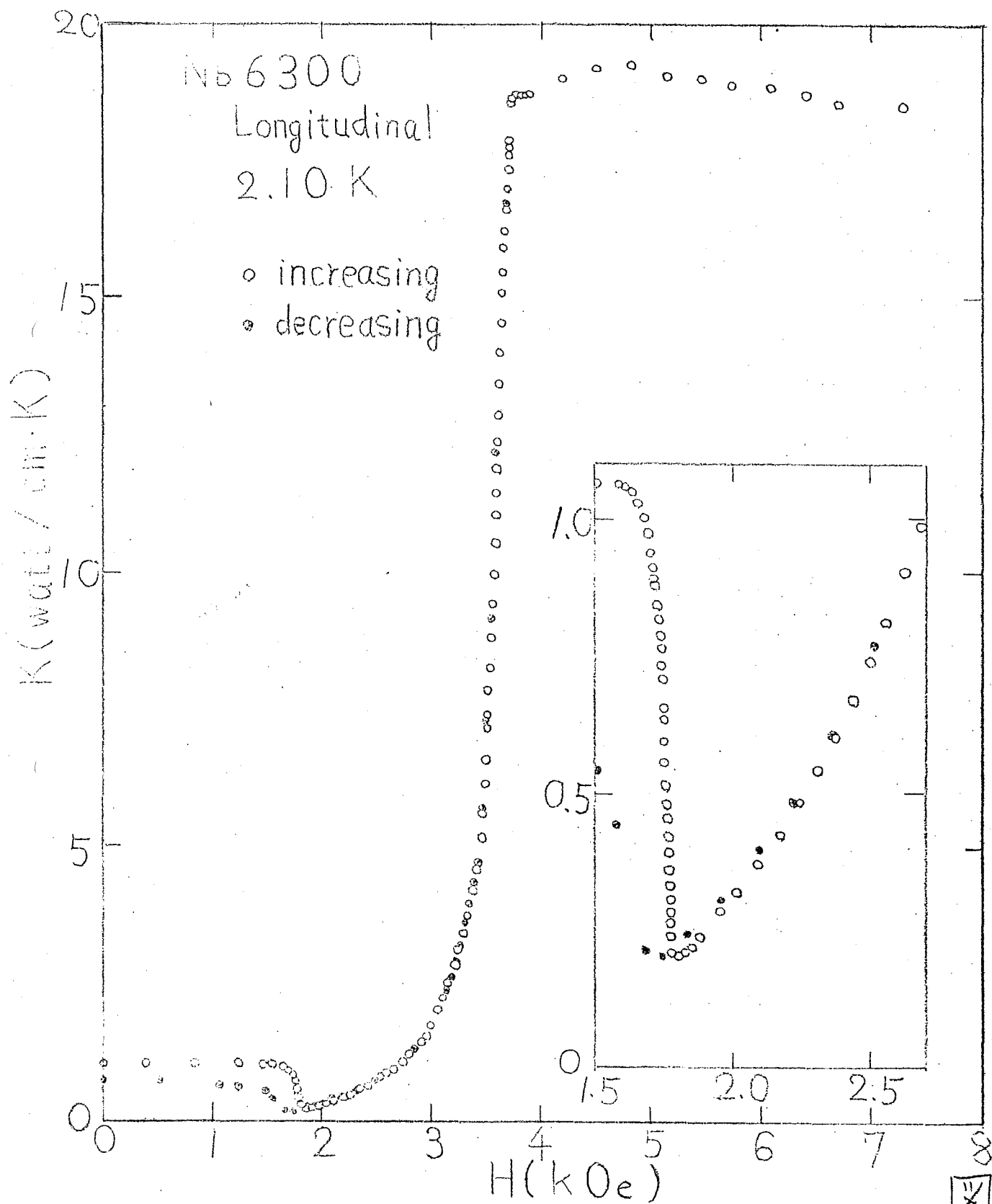
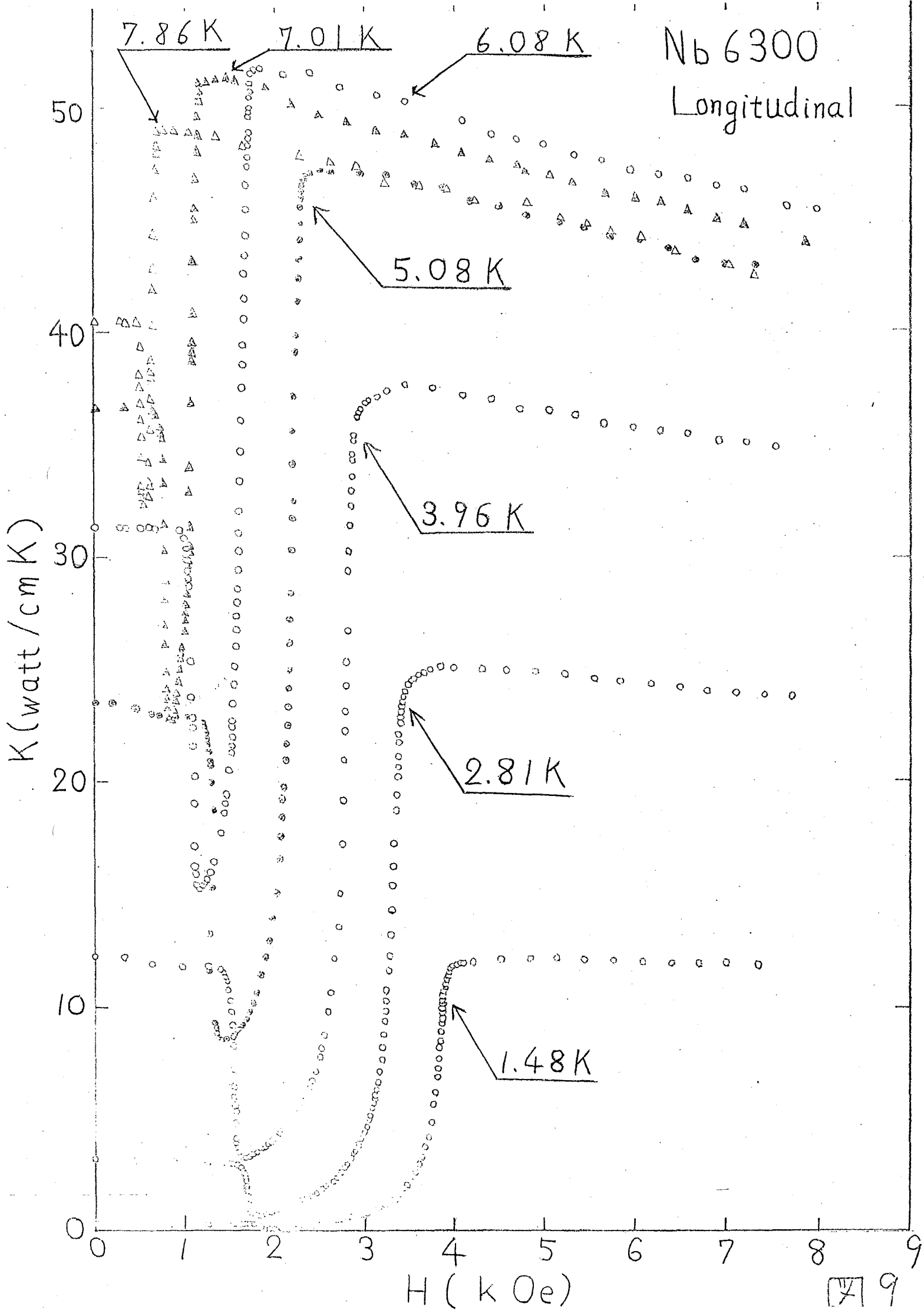


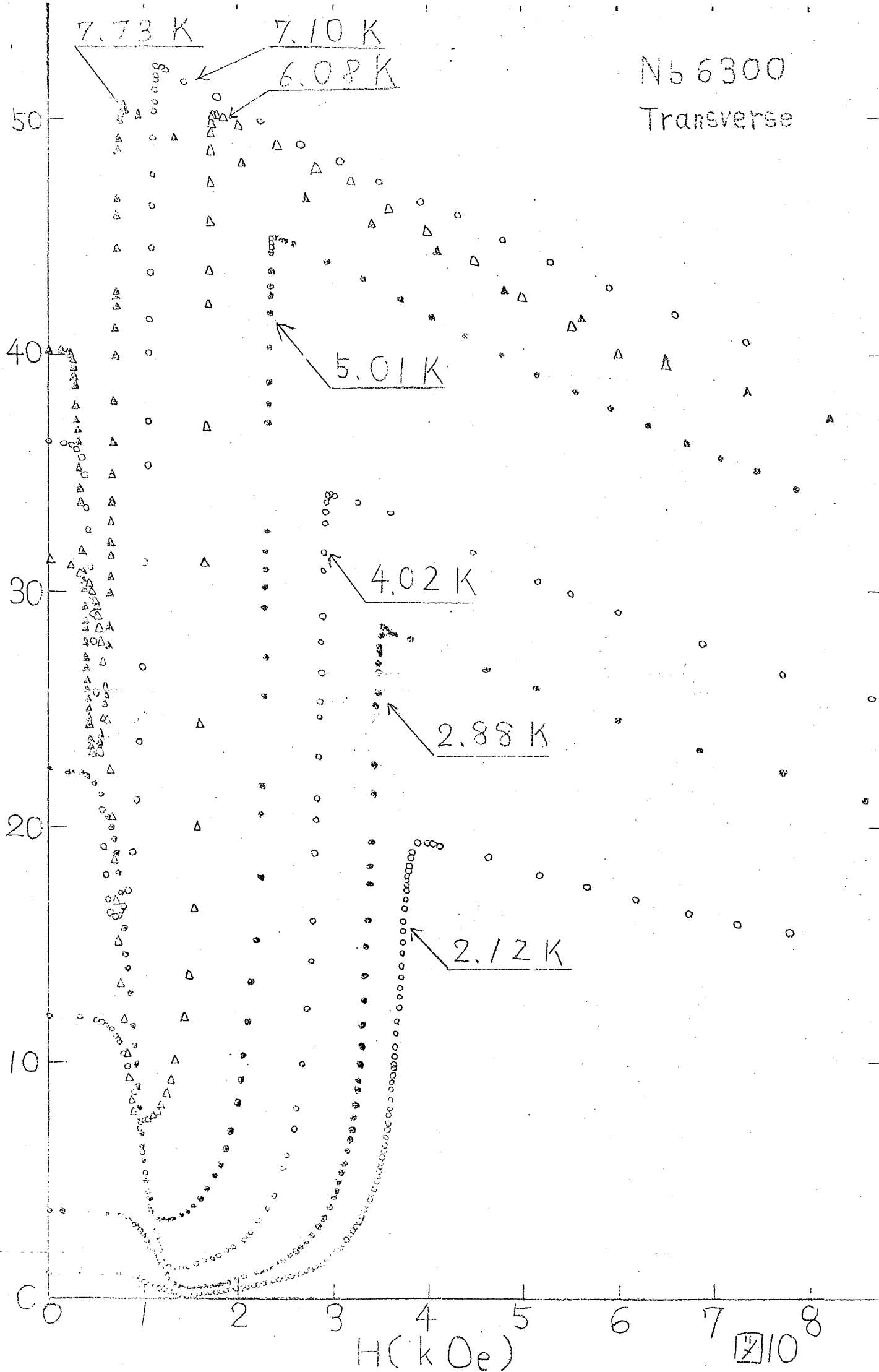
图 7

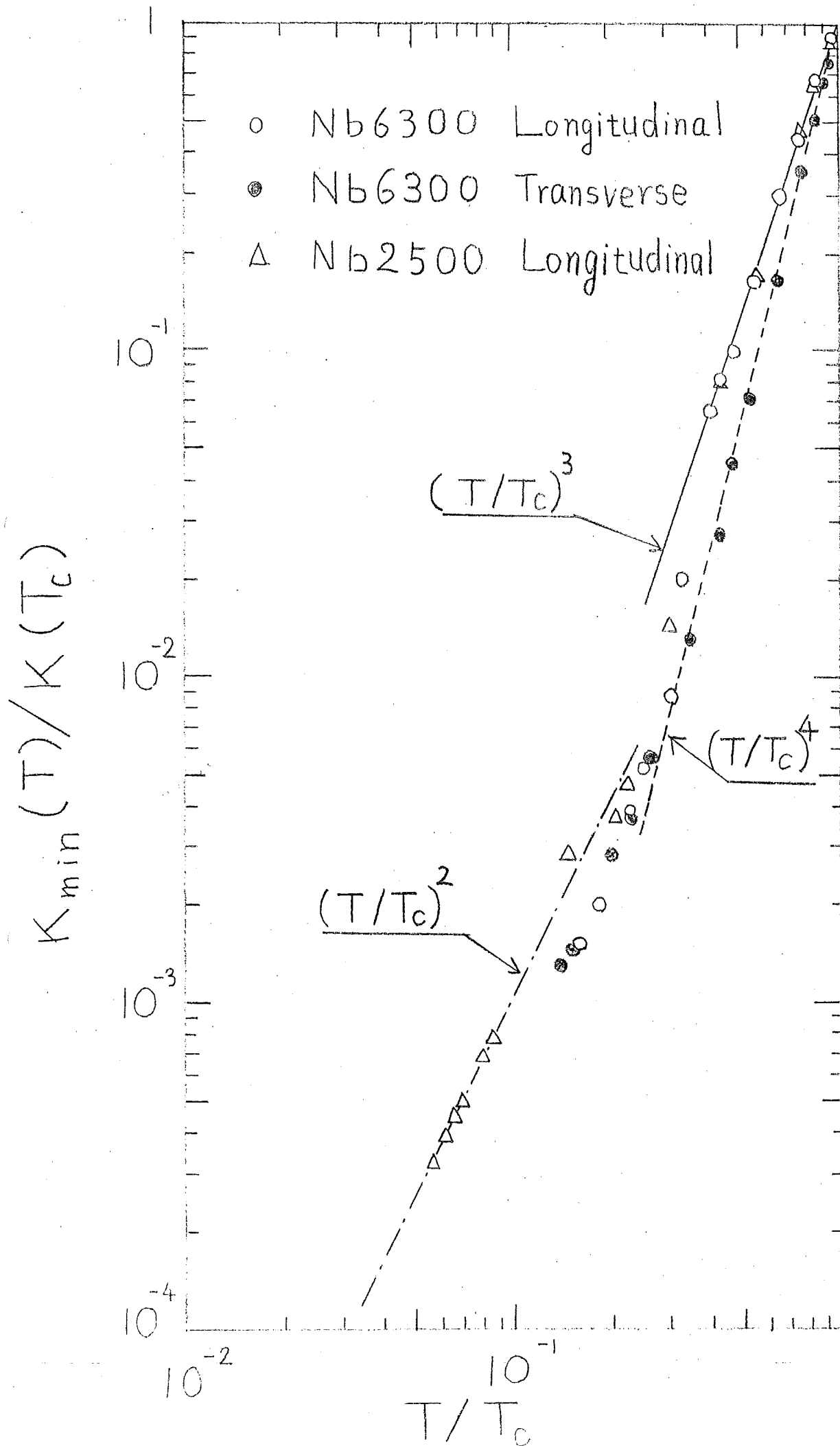




$K(\text{watt/cm}^2\text{K})$

Nb 6300
Transverse





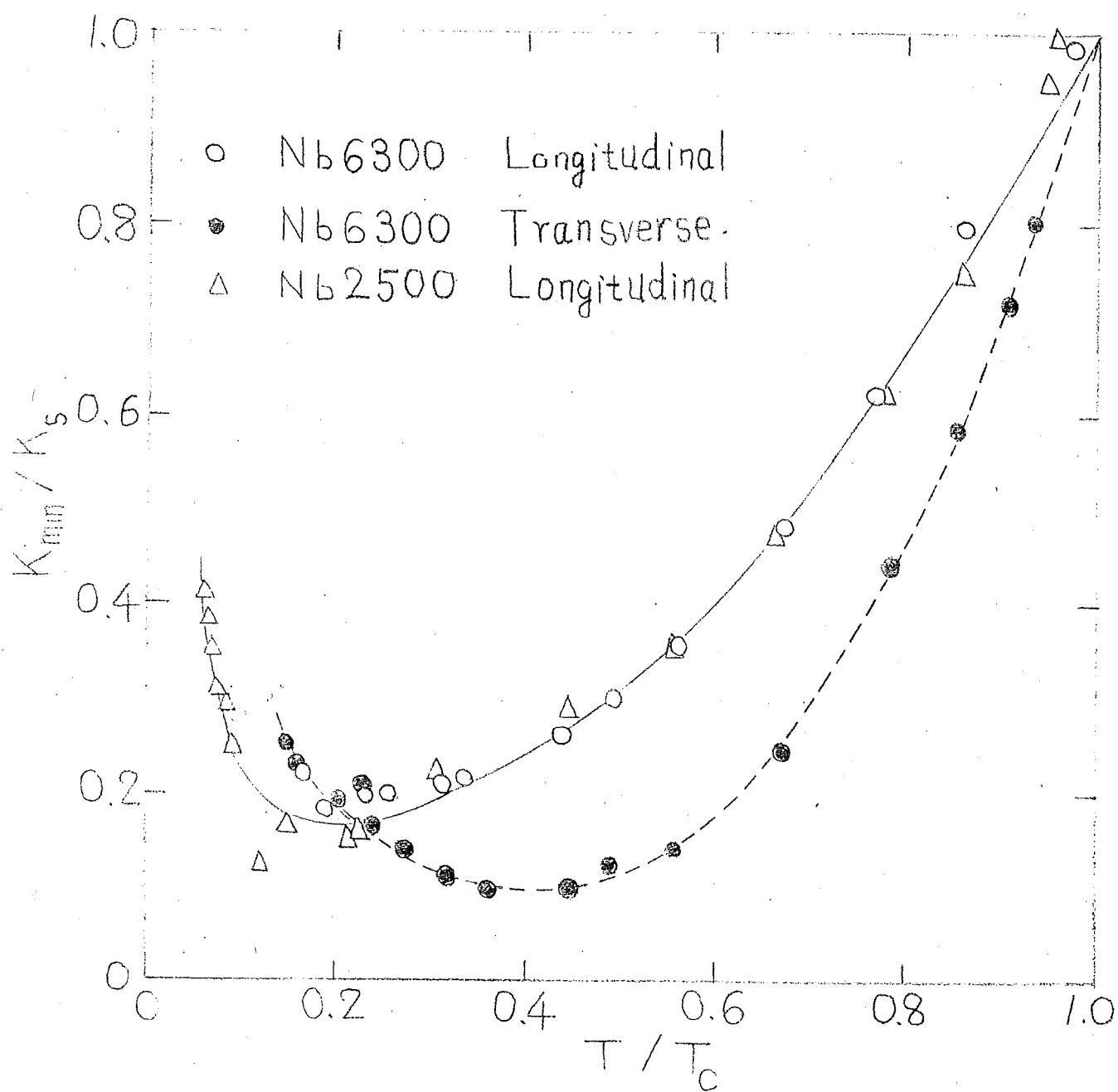


图 12

$H_{c2}(T)$

$H(kOe)$

— $4100 \frac{1-t^2}{1+t^2} Oe$
- - $4250 \frac{1-t^2}{1+t^2} Oe$

- Nb 6300 Longitudinal
- Nb 6300 Transverse
- △ Nb 2500 Longitudinal

0

0.2

0.4

0.6

0.8

1.0

T/T_c

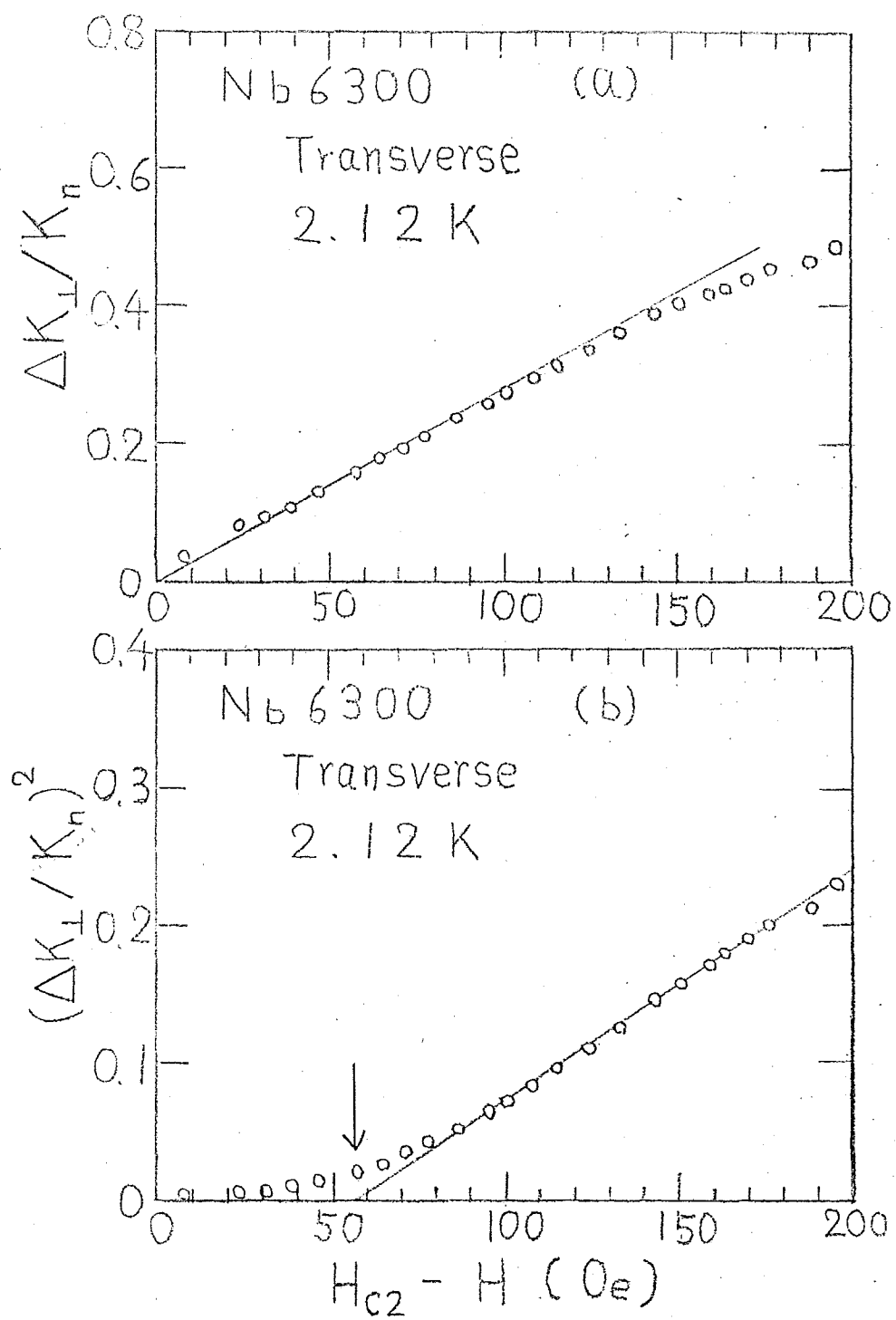


图 14

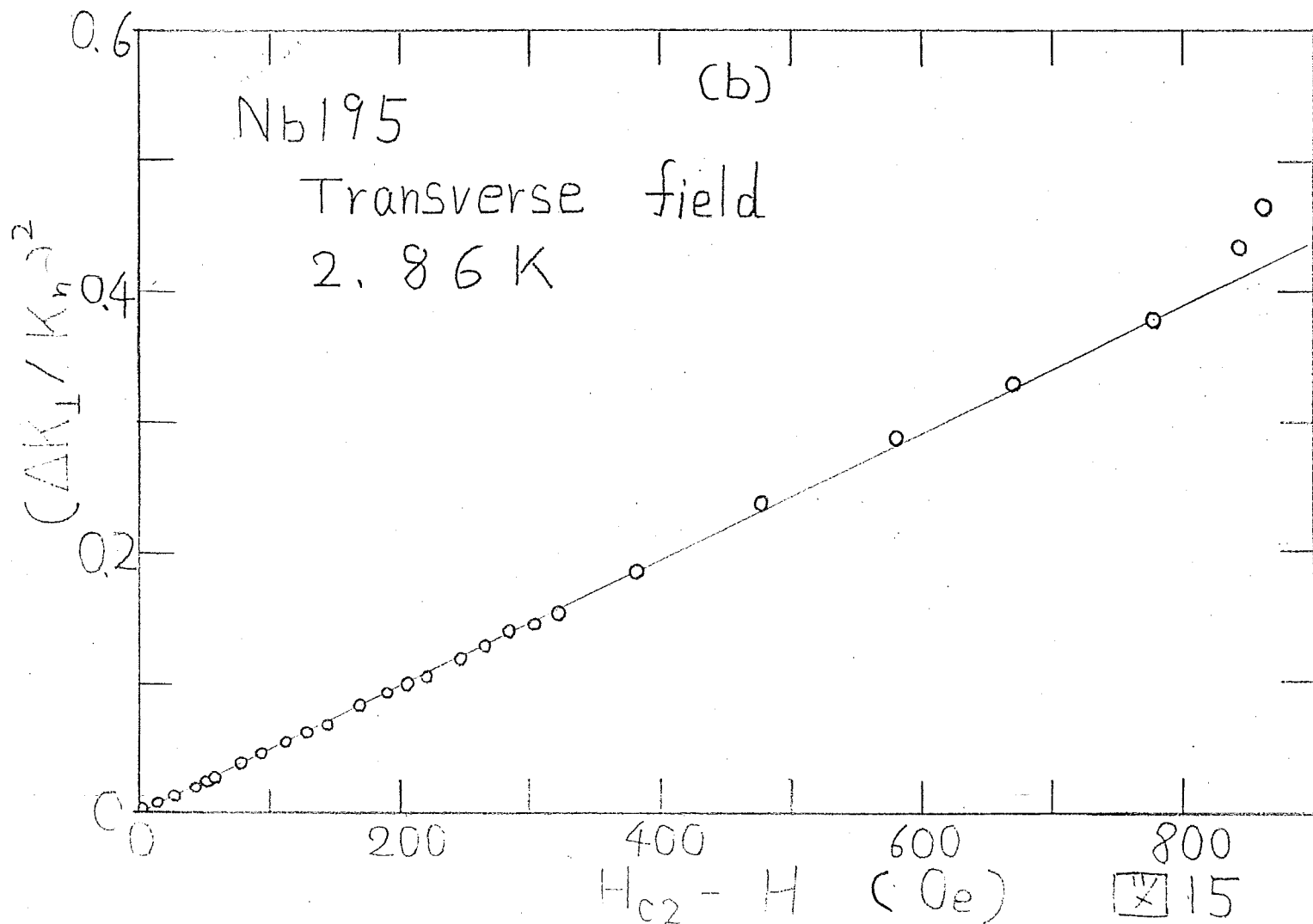
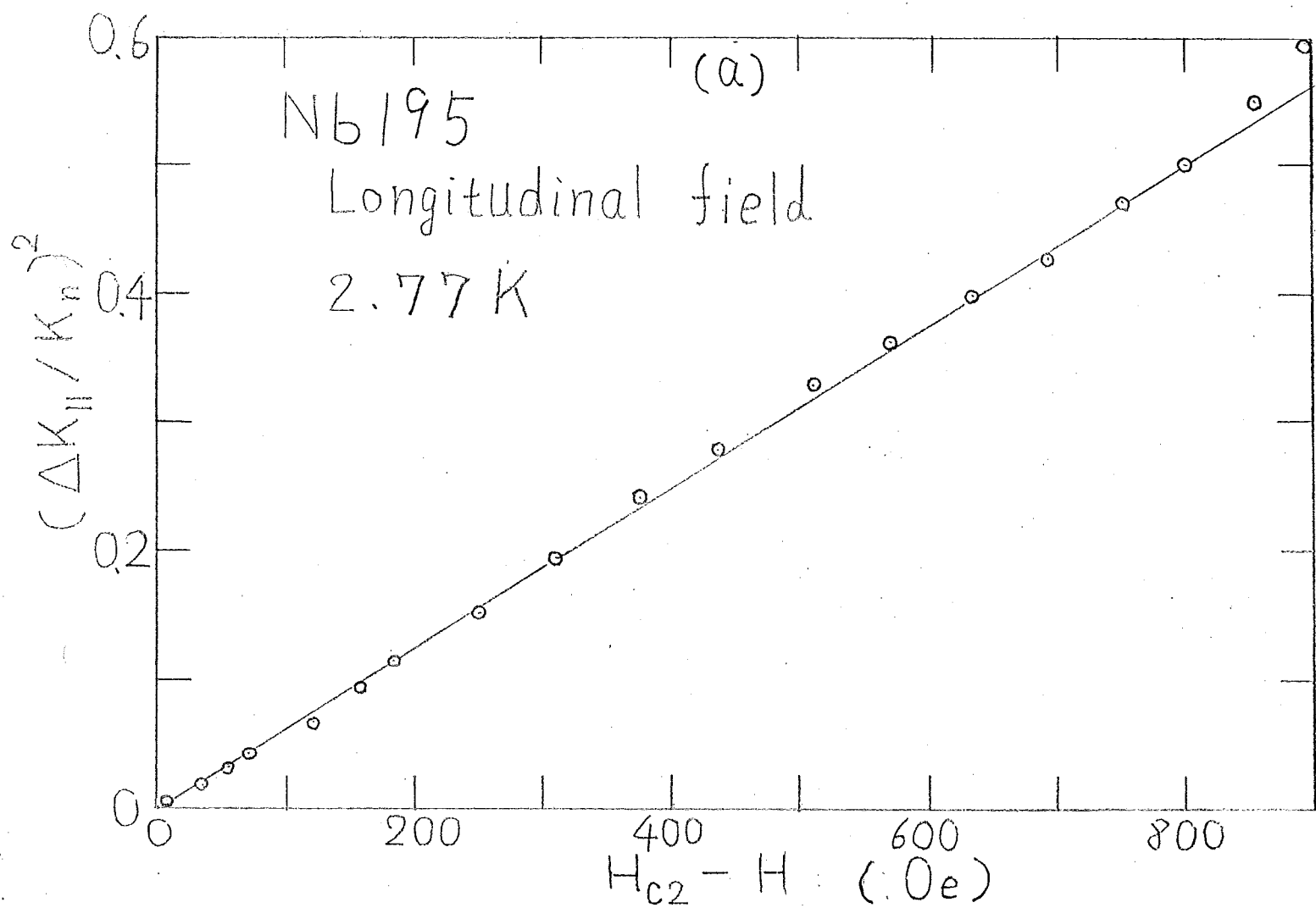


Fig. 2

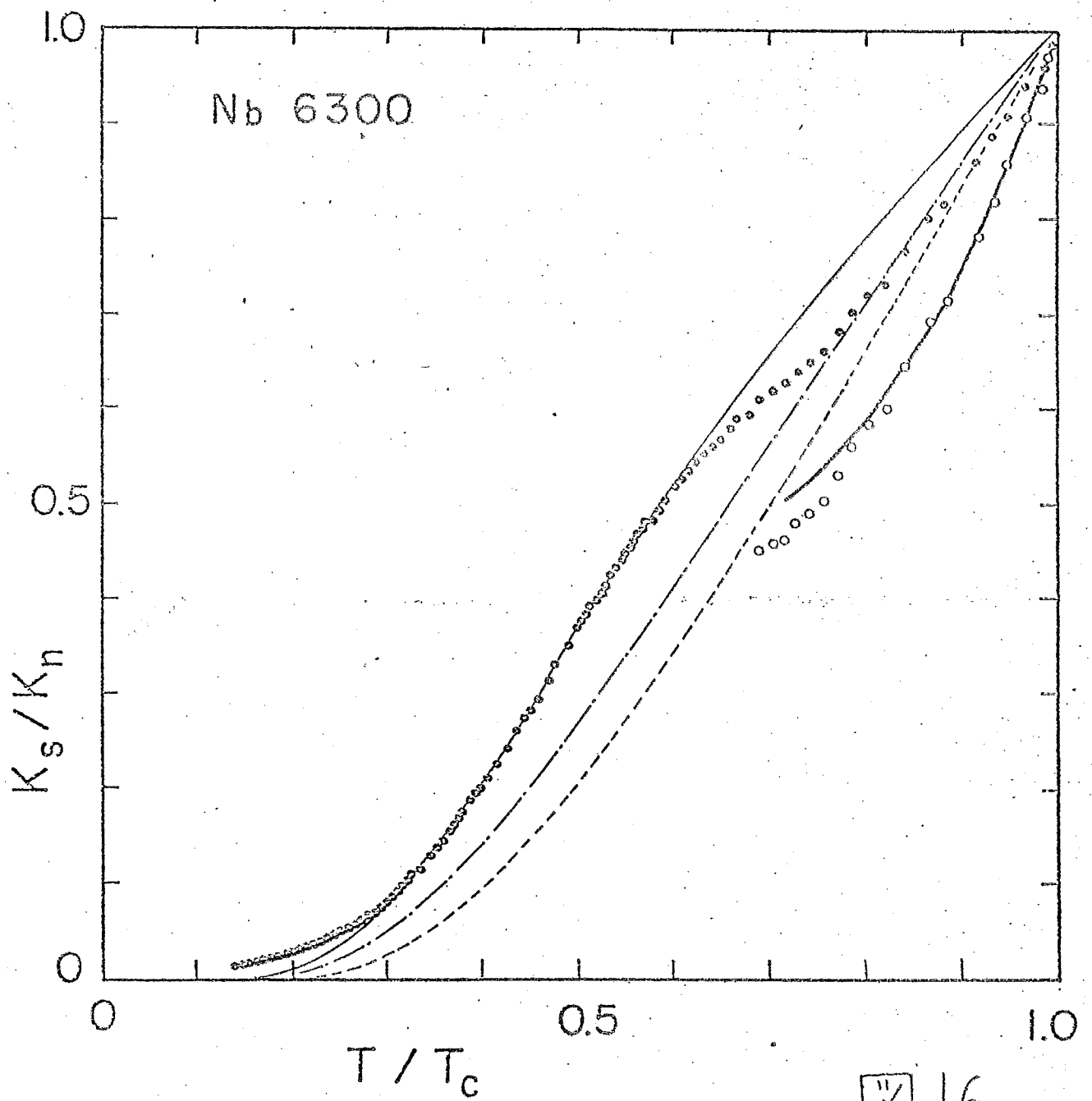
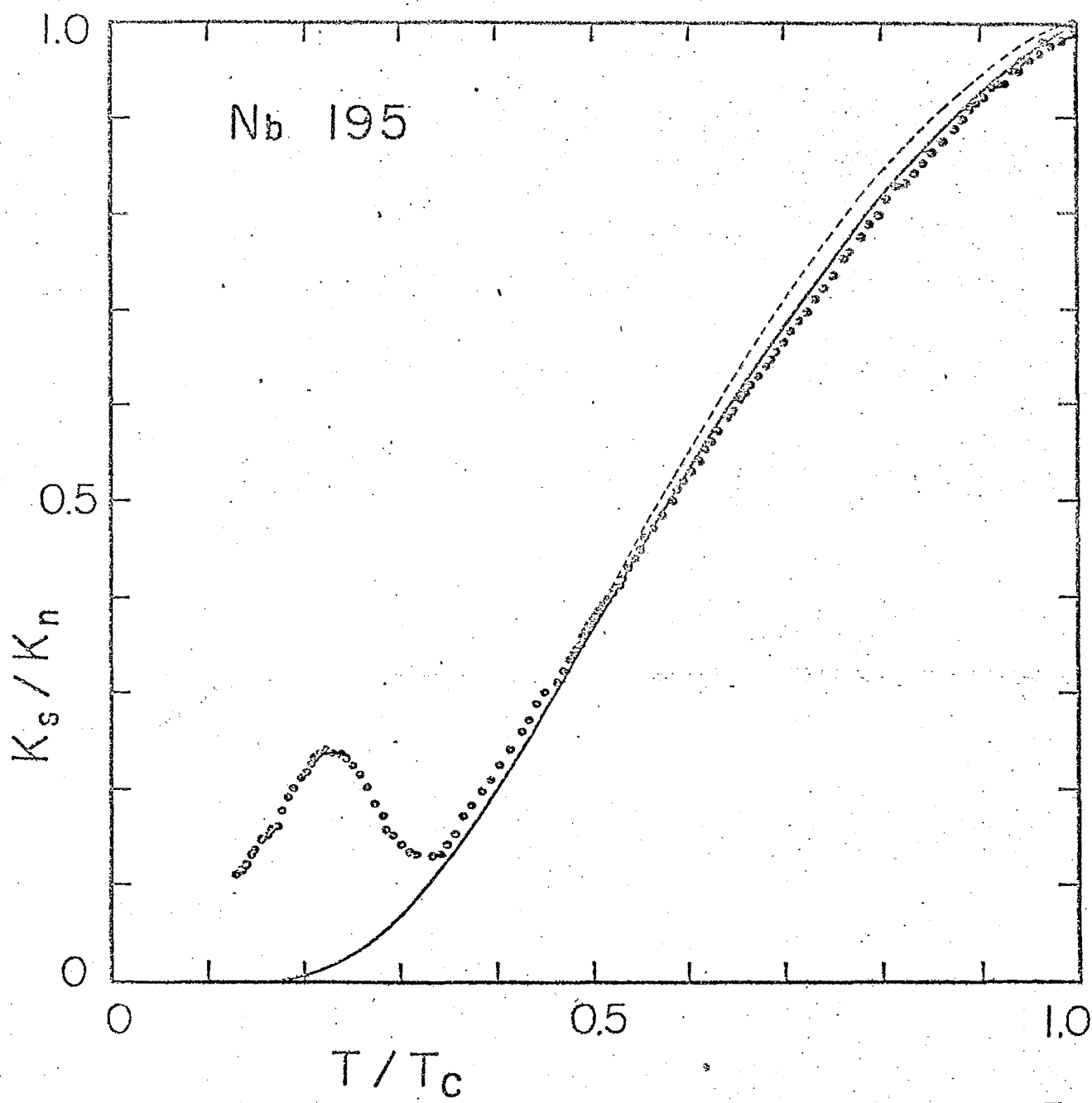


Fig. 16



Nb6300

$K(\text{watt/cm}^2\text{K})$

4

3

2

1

0

K_s

K_{es}

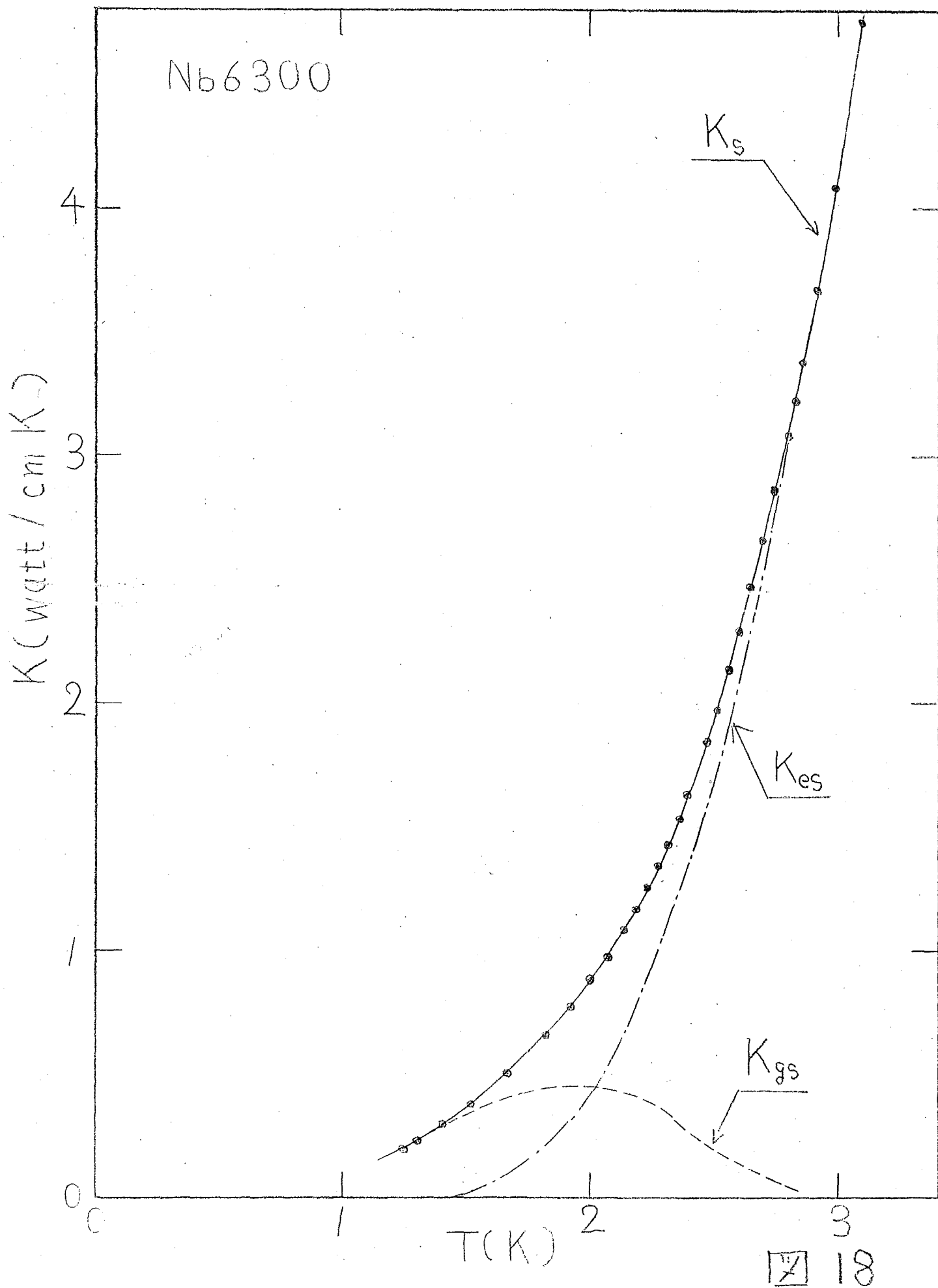
K_{gs}

$T(K)$

2

3

18



Nb 195

$K(\text{watt/cm}^2\text{K})$

0.2

0.1

0

$T(\text{K})$

2

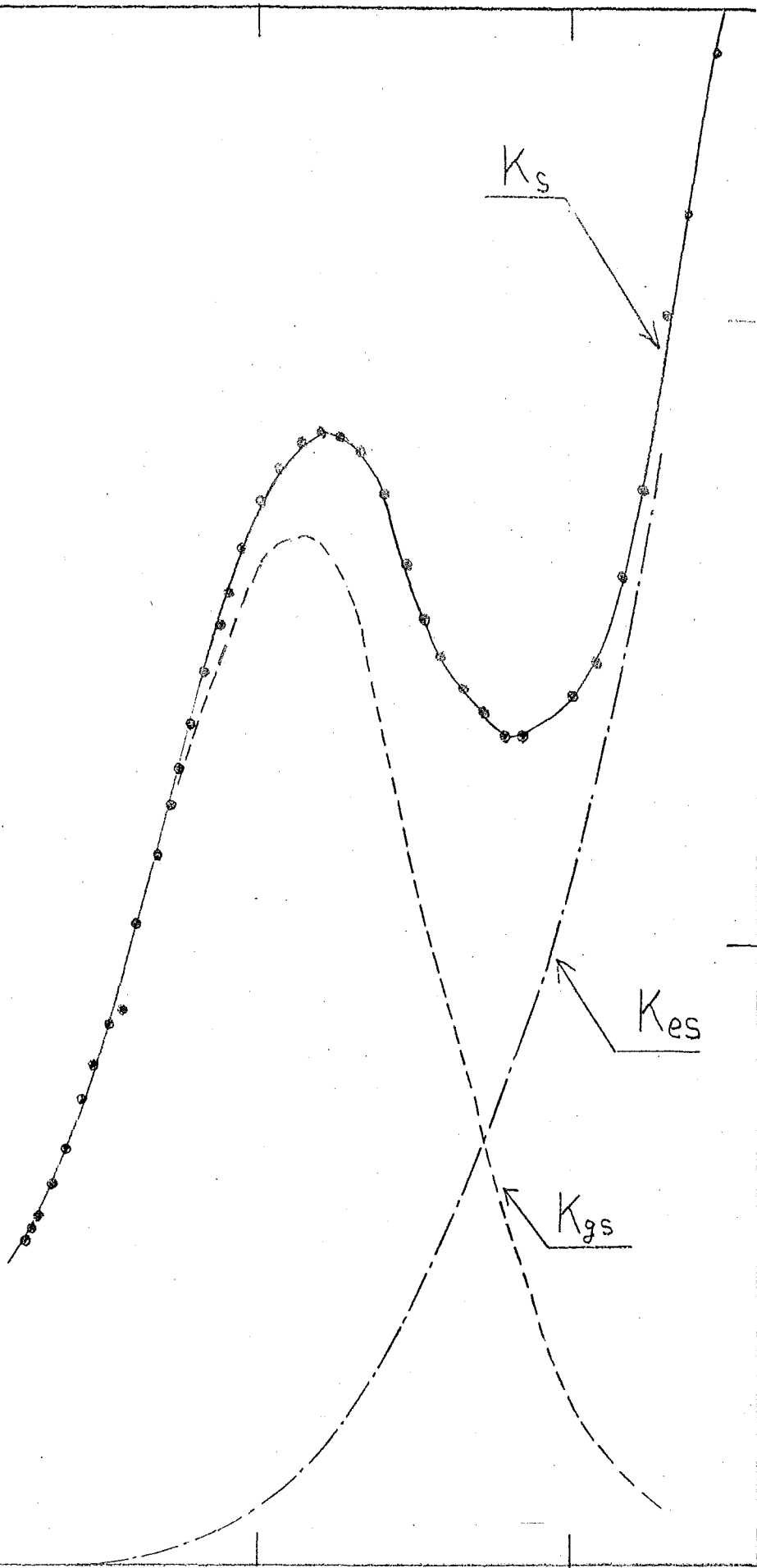
3

19

K_s

K_{es}

K_{gs}



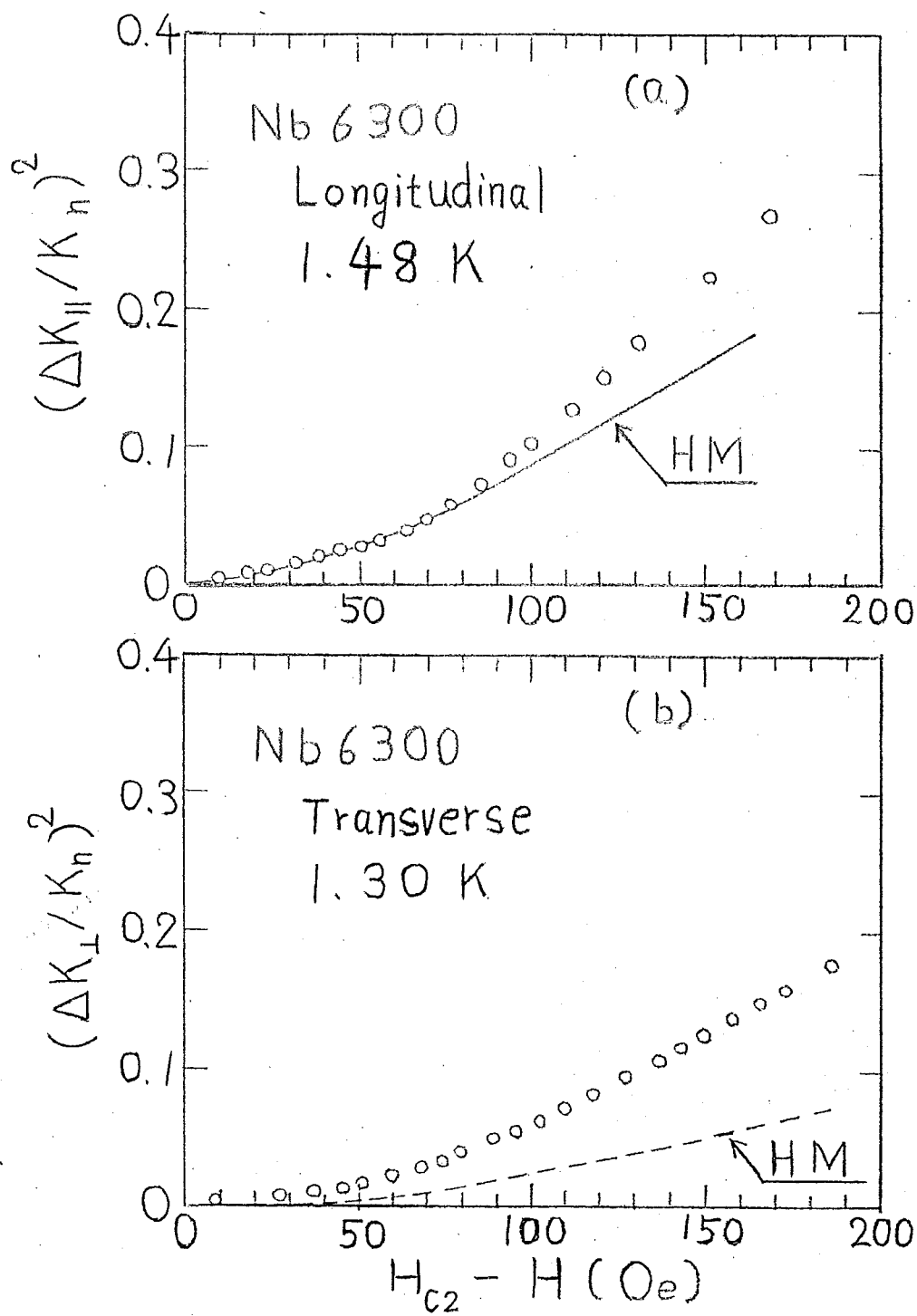
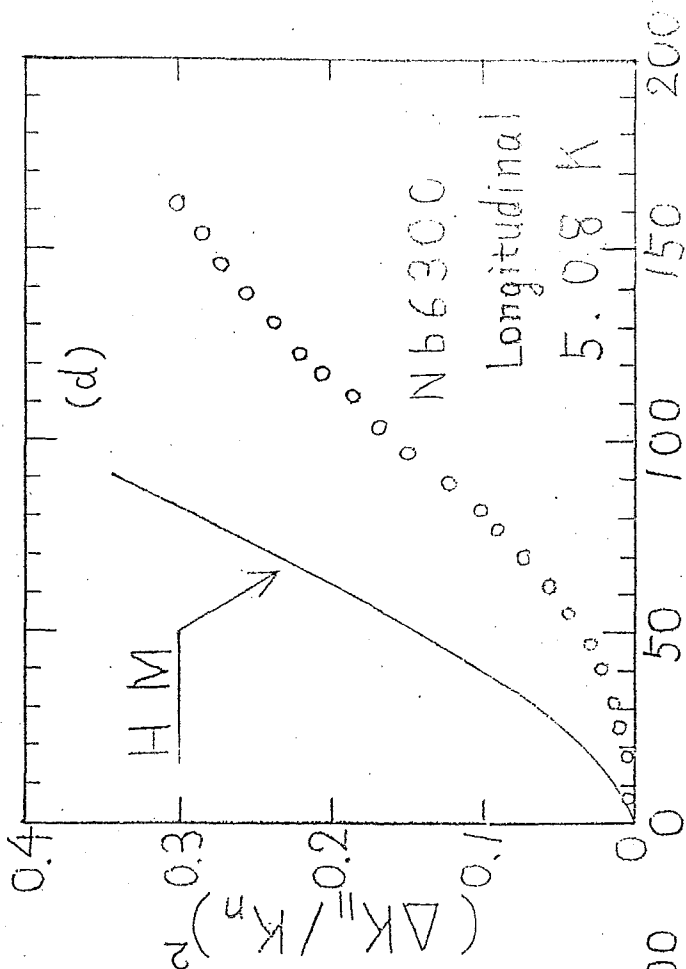
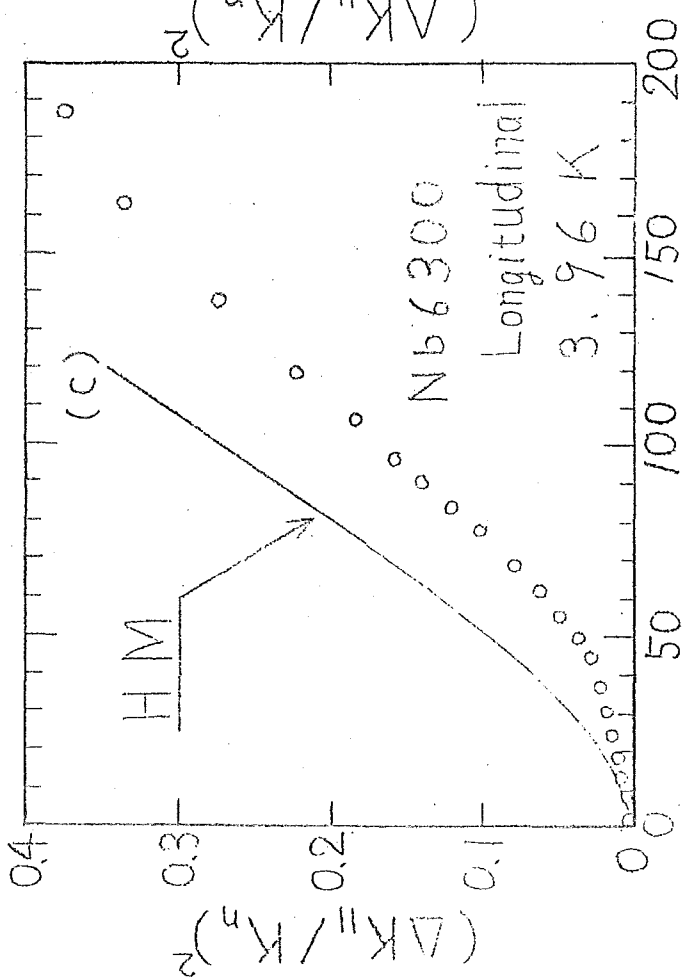
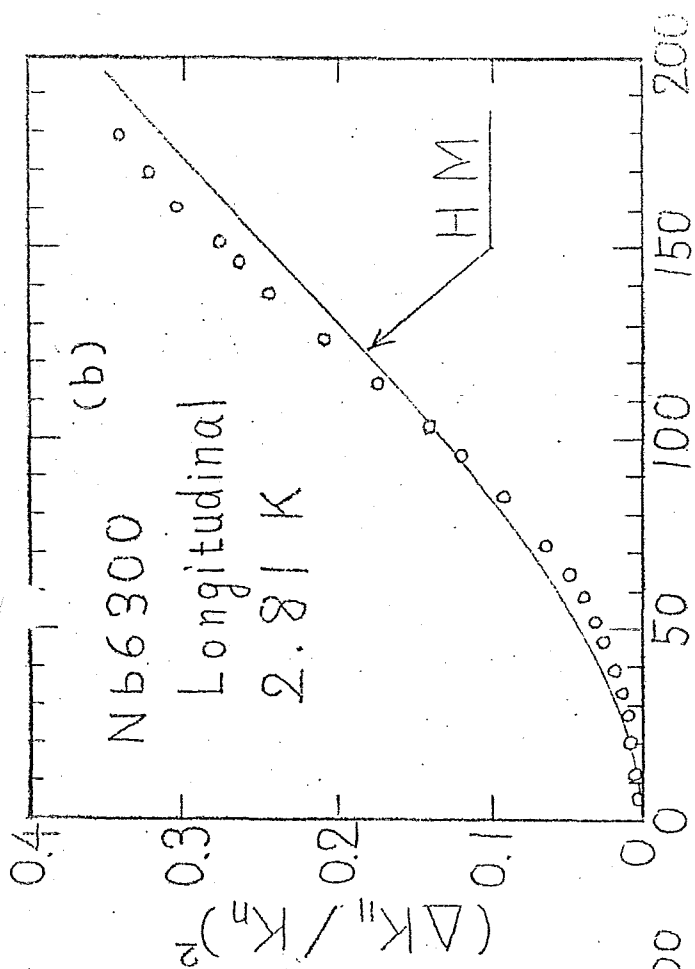
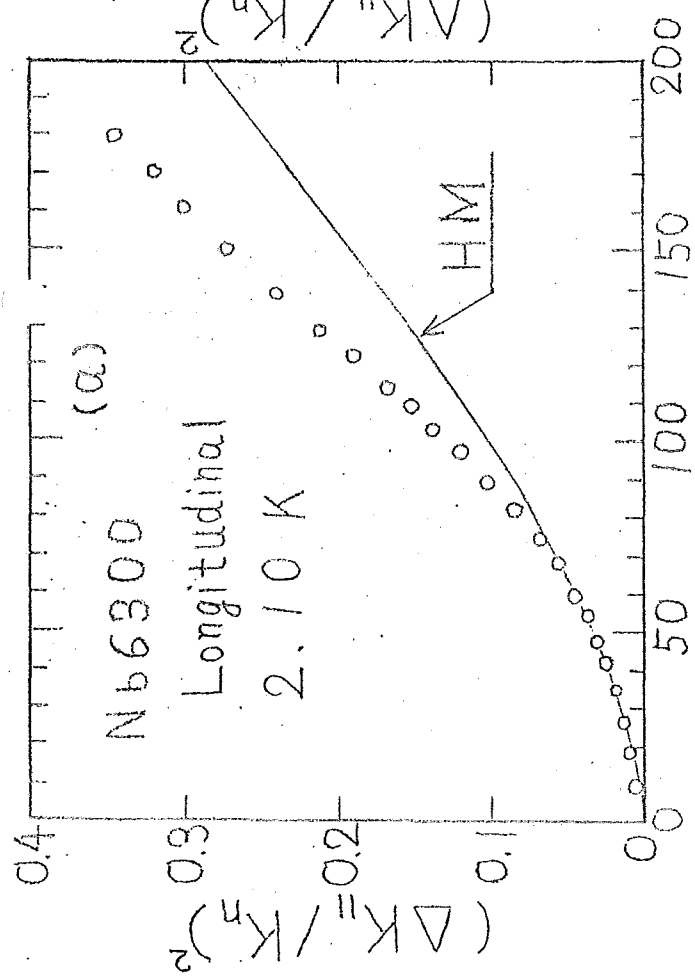


图 20



$H_{c2} - H \text{ (Oe)}$

$H_{c2} - H \text{ (Oe)}$

