

氏名(本籍)	もり 森	かつ 克	のり 徳
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	理博第207号		
学位授与年月日	昭和45年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当		
研究科専門課程	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)物理学専攻修了		
学位論文題目	Nb-Mo 合金の第2種超伝導の研究		
論文審査委員	(主査) 教授 渡 辺 浩	教授 大 塚 泰一郎	助教授 武 藤 芳 雄

論 文 目 次

- § 1. 本 研 究 の 背 景
- § 2. 本 研 究 の 目 的
- § 3. 試 料 及 び 実 験 方 法
- § 4. 測 定 結 果 と 考 察
- § 5. 結 論

論 文 内 容 要 旨

§ 1 本研究の背景

Ginzburg - Landau - Abrikosov 及び Gorkov によって GLAG 理論として、その基礎を確立した第 2 種超伝導の理論は、その超伝導性を特長づけるオーダーパラメーター $\Psi(r)$ (又は $\Delta(r)$) が空間的に変動することを前提にしたものである。GLAG 理論では、その適用温度範囲が転移温度 T_c の近辺のみであった。その後、多くの理論家が、この理論の基礎をなす Ginzburg - Landau (GL) 方程式を広い温度範囲に適用される方程式に発展させた。

第 2 種超伝導の渦糸状態 (混合状態) での熱力学的性質については、特に磁気的性質を中心として、多くの実験研究がなされ、実験と理論との一致点、不一致点が数多く指摘されている。しかし同一試料について広い温度範囲にわたり、磁化及び比熱の実験研究が行われた例は少ない。理論と実験とを比較検討するに当り、最も基本的な熱力学的臨界磁場 H_c は、比熱の測定より熱力学的関係式を用いて、算出するのが最もよい。

渦糸状態では磁場が量子化された磁束線 (渦糸) として試料内に侵入している。この渦糸状態で電流を磁場に対し直角方向に流したとき、電圧が発生し、流れ抵抗、Hall 効果、熱流磁気効果等の存在が報告されるようになった。

本研究に直接関係のある Eittingshausen 効果の測定は、1968年夏 St. Andrews (英国) で開かれた国際低温会議において、Lowell のグループ及び Solomon のグループによって、ともに Nb_3S_2 、 Mo_3S_2 の同一試料 (Lowell 製作) について報告された。しかしながらこの効果より Solomon 達が算出した渦糸によって運ばれるエントロピー $S_d(t)$ は、同じ温度で Lowell 達の求めた $S_d(t)$ の数倍という著しい差を示した。当時著者は Nb_3O_{10} 、 Mo_3O_{10} 合金について比熱及び磁化の測定より熱力学的諸量を得たところで (Lowell 達は、比熱の、また Solomon 達は、比熱・磁化の測定を行っていない) 精度のある測定により正しい $S_d(t)$ を求めてみたいことが研究を始めた動機の一つであった。

一方、これらの現象を説明するために、Schmid 及び Caroli - 真木等は、時間を含んだ GL 方程式を用いて、渦糸の運動に関する微視的理論を建設したので、実験を理論と比較検討するにより段階を迎えた。時間を含む GL 方程式によれば、オーダーパラメーター $\Delta(r, t)$ は時間にも依存し、運動する系を記述することが特長である。

dirty な第 2 種超伝導の渦糸の運動に関する Caroli - 真木の理論及びそれを改良した真木理論は、上部臨界磁場 H_{c2} に極めて近い、すなわち $\Delta(r, t)$ の小さい Gapless 領域について解かれている。真木理論によれば Eittingshausen 効果から求められる $S_d(t)$ には普遍函数 $\Phi(t)$ が含まれる。

一方、Caroli - Cyrot によって求められた正常状態と渦糸状態の熱伝導度の差 ΔK もまた $\Phi(t)$ を含む形で書け、 ΔK と $S_d(t)$ の比は次の如く

$$\frac{4K}{S_d(t)} = \frac{eDH_{c2}(t)}{\pi} \quad (1)$$

表わされることが明らかとなった。(Dは拡散係数、eは電子の電荷、 $t = \frac{T}{T_c}$ を表わす)

§ 2 本研究の目的

上記事情のもとに本研究は次の目的をもつ。

- (1) 比熱及び磁化測定を同じ試料について行い、混合状態より正常状態の転移に伴う熱力学的関係を研究する。
- (2) Ettingshausen 効果及び熱伝導度の測定から渦糸の運動を研究し、 ϕ の温度変化及び(1)式の関係を検討する。

以上2つの目的をもって、本研究はNb₈₀Mo₂₀及びNb₇₅Mo₂₅の2個の合金試料を用いて行なわれた。これらの試料が本研究目的に適切な理由は以下の通りである。

- (1) Nb及びMoはともに体心立方格子の元素で周期律表において隣り合い、その合金は全域にわたって完全固溶し、均質な試料が得られ合金化により電子帯構造が余り変化しないと考えられること。
- (2) これらの合金の転移温度T_cが、実験するに適切な温度であり、比較的広い温度範囲にわたる十分な精度で研究可能であること。
- (3) 磁化曲線が比較的可逆であり、さらにはかなりdirtyな第2種超伝導体であること。
- (4) 上部臨界磁場H_{c2}(0)が比較的lowく、我々の持つ超伝導磁石及びBitter型電磁石で実験可能であり、またスピン常磁性の効果が無視できること。

§ 3 試料及び実験方法

純度がともに99.9%のNbとMoとから20及び25 at.%Moを含む2個のNb-Mo合金の多結晶試料を作成した。

- (1) 比熱：断熱熱量法により測定した。超伝導状態の比熱はH=0で、正常状態の比熱は、T_c以上の温度又はH_{c2}(T)以上の磁場中で、混合状態の比熱は下部臨界磁場H_{c1}(0)とH_{c2}(0)との間の一定磁場中でそれぞれ温度の函数として測定された。
- (2) 磁化：弾動誘動法により測定した。
- (3) Ettingshausen 効果：薄板状試料の面に垂直に磁場をかけ、面に沿って電流を流すとその両者に垂直な方向に温度勾配を生ずる。その温度勾配を温度差として測定する。
- (4) 熱伝導度：定常熱流法で測定した。

§ 4 測定結果と考察

(I) 熱力学的性質

正常状態及び超伝導状態 (H = 0) の比熱と磁化の測定を解析し次の結果を得た。

試料	電子比熱係数 $\gamma(\frac{\text{mJ}}{\text{mole}^\circ\text{K}^2})$	転移温度 $T_c(^\circ\text{K})$	T_c での比熱のとび $\frac{\Delta C_{mn}}{T_c}(\frac{\text{mJ}}{\text{mole}^\circ\text{K}^2})$	エネルギーギャップ $\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c}$	GLパラメーター κ	$\frac{\kappa_1(0)}{\kappa}$	不純物パラメーター α
Nb ₈₀ Mo ₂₀	5.14	4.28 ₃	8.12	3.76	4.1 ₃	1.25	4.2
Nb ₇₅ Mo ₂₅	4.89	3.41 ₀	6.97	3.61	4.5 ₈	1.24	4.8

真木によって導入されたGLパラメーター $\kappa_1(T)$, $\kappa_2(T)$ の温度変化は測定温度範囲で $\kappa_2(T) > \kappa_1(T)$ であった。 $\kappa_1(T)/\kappa$ の温度変化は, dirty 極限 ($l \ll \xi_0$) の理論値とよい一致を示し, 我々の用いた2個の試料はかなり dirty な試料と考えられる。(l ; 電子の平均自由路, ξ_0 ; コヒーレンスの長さ)

熱力学的臨界磁場 $H_c(T)$ は正常状態及び超伝導状態 (H=0) の Gibbs の自由エネルギー差が超伝導の凝縮エネルギー $-\frac{H_c^2(T)}{8\pi}$ に等しいことから求められる。従って試料の不均質性に関係なく, $H_c(T)$ を正確に決定することができた。

混合状態から正常状態へ転移する際の比熱のとび, $\frac{\Delta C_{mn}}{T_s}$ は次のように表わされる。

$$\frac{\Delta C_{mn}}{T_s} = \frac{1}{4\pi \{1.16 [2\kappa_2^2(T) - 1]\}} \left(\frac{dH_{c2}(T)}{dT} \right)^2_{T_s} \quad (2)$$

T_s は混合状態から正常状態への転移温度を表わす。 $\left(\frac{dH_{c2}(T)}{dT} \right)_{T_s}$ 及び $\kappa_2(T)$ の値として我々の実験値を用いると, $\frac{\Delta C_{mn}}{T_s}$ の値が算出される。この算出された $\frac{\Delta C_{mn}}{T_s}$ の値は実験値と5%以内で一致する。dirty な第2種超伝導体で κ の値が大きいとき, 低温 ($T \ll T_c$) では ΔC_{mn} の値は, T^3 に比例することを真木が示した。しかし, 我々のNb-Mo合金では, ΔC_{mn} が T^3 に比例する振舞いは見いだされず, より低温度 (0.6 °K以下) で T^3 に比例すると思われる。

超伝導状態 (H = 0) から正常状態へ転移する際の比熱のとび $\frac{\Delta C_{sn}}{T_c}$ と T_c での $\frac{\Delta C_{mn}}{T_s}$ の比は, κ のみの函数として, 次のように表わされる。

$$\lim_{T_s \rightarrow T_c} \frac{(\frac{\Delta C_{mn}}{T_s})}{(\frac{\Delta C_{sn}}{T_c})} = \frac{2\kappa^2}{1.16(2\kappa^2 - 1)} \quad (3)$$

次表に, 実験値と κ の値を用いて(3)式右辺を計算した値を示す。

	実験値	計算値
Nb ₈₀ Mo ₂₀	0.90 ₀	0.88 ₀
Nb ₇₅ Mo ₂₅	0.87 ₇	0.88 ₄

(3)式の関係がよく満足されている。 κ の値が小さい ($\kappa < 1.9$) 物質では, $\lim_{T_s \rightarrow T_c} (\frac{\Delta C_{mn}}{T_s})$ の値は,

$\frac{dC_{sn}}{T_c}$ より大きくなる。このことは da Silva 達の Nb や R. Radebaugh 達の V の実験で確かめられている。κ の値が大きい (κ > 1.9) 物質では $\lim_{T_B \rightarrow T_c} \left(\frac{dC_{mn}}{T_c} \right)$ の値は、 $\frac{dC_{sn}}{T_c}$ より小さくなる。このことは、我々の実験によって初めて確かめられた。(上表参照)

(II) 渦糸の運動

Ettingshausen 効果の測定によれば、1) 一定磁場において、温度差 ΔT_y は、電流方向に生じた電圧 ΔV_x が数 μV まで ΔV_x に比例して増加し、 ΔV_x が大きくなると増加度は小さくなる。また、2) 一定温度において、 ΔT_y は磁場の増加と共に減少する。渦糸によって運ばれるエントロピー S_d は、 $S_d = \frac{\phi_0 K l}{T_w} \frac{\Delta T_y}{\Delta V_x}$ によって求められる。K は渦糸状態での熱伝導度、 $\phi_0 = \frac{hc}{2e}$ の磁束、l と w はそれぞれ試料の長さとお巾を表わす。 ΔT_y 対 ΔV_x 曲線の初期勾配から S_d の値が求められる。

$\Delta T_y / \Delta V_x$ は、真木理論によって磁化と結びつき、 $\Delta T_y / \Delta V_x$ から磁化が算出される。 $\Delta T_y / \Delta V_x$ から得られた磁化曲線は、磁化測定の磁場上昇時の磁化曲線と $0.2 < H / H_{c2} < 1$ の範囲でよい一致を示した。このことは、真木理論が gapless 領域のみならず、かなり広い磁場領域にわたって成立する可能性を示す。

S_d は磁場の増加と共に H_{c2} 近傍では、 $H_{c2} - H$ に比例し、温度の増加とともに減少する。(t > 0.4) 真木理論によれば $S_d(t)$ の H_{c2} における勾配は、

$$S(t) \left(\equiv -H_{c2} \frac{\partial S_d(t)}{\partial B} \Big|_{B=H_{c2}} \right) = \frac{2(2\pi)^2 \sigma}{e^2} \frac{\kappa_1^2(0) \Phi(t)}{1.16 [2\kappa_2^2(t)-1]+1}, \quad (H_{c2} - H < H_{c2}) \quad (4)$$

と表わされる。ここに、σ は正常状態の電気伝導度を表わす。(4)式の S(t) の値を実験から求め、 $\kappa_1(0)$ 、 $\kappa_2(t)$ の値に我々の測定値を用いると $\Phi(t)$ がえられる。理論曲線の $\Phi(t)$ は、 $0.4 < t \leq 1$ の間で t の減少とともに増加し、t = 0.26 で極大となり、t = 0 で $\Phi(t) = 0$ となる函数である。実験から求めた $\Phi(t)$ の値は、2 個の試料とも $0.4 < t < 1$ の範囲で理論の $\Phi(t)$ 曲線とよい一致を示した。

Lowell 達も Nb₈₀Mo₂₀ 合金について Ettingshausen 効果を測定し、S(t) を求めた。彼等の S(t) の値は、 $0.5 < t < 1$ の範囲で S(t) の大きさにおいて我々の結果と同程度であるが、t < 0.5 では、我々の結果より約 30% 大きい値を示す。

dirty な試料に対する H_{c2} 近傍の熱伝導度は、Caroli-Cyrot によって次のように表わされる。

$$4K = K_n(t) - K_s(t) = \frac{(H_{c2} - H) \Phi(t)}{2e [1.16 \{2\kappa_2^2(t)-1\} + 1]}, \quad (H_{c2} - H < H_{c2}) \quad (5)$$

H_{c2} 直下で $\left(\frac{dK}{dH} \right)_{H_{c2}}$ の実験値を理論値と比較すると理論値よりわずかに大きい。従って、熱伝導度から計算される $\Phi(t)$ の値は理論の $\Phi(t)$ の値より大きい。

馬宮や、武藤達の In-Pb 合金、Lindenfeld 達の In-Bi 合金の熱伝導度の測定では、実験より得られる $\Phi(t)$ の値は理論値より小さい。Lindenfeld 達はフォノンによる熱伝導を考慮して、 $0.4 < t < 1$ で理論の $\Phi(t)$ と一致することを見出したが t < 0.4 では依然として理論値より小さい。我々の Nb-Mo 合金では理論とのくい違いは、フォノンによる熱伝導度を考慮しても説明できない。真木によれば $S_d(t)$ と 4K の間には(1)式の関係が成り立つ。D の値を dirty 極限で成立する

$D = \frac{1}{16\pi\sigma\kappa_1^2(0)}$ の関係式から算出し、 $H_{c2}(t)$ の実測値を用いると(1)式は成立しない。このことは、熱伝導度から求めた $\Phi(t)$ が理論の $\Phi(t)$ より大きな値にずれることに対応していると思われる。しかし、正常状態における電子の熱伝導度及び比熱より算出したDの値を用いると(1)式は成立する。このことが意味のあることを示唆しているのかどうかは今後の問題である。

§ 5 結 論

- (1) $Nb_{80}Mo_{20}$ と $Nb_{75}Mo_{25}$ 合金の比熱及び磁化測定を行い、これらの合金の基本的諸量, r, T_c , $\frac{\Delta C_{s,n}}{T_c}$, $\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c}$, および $H_c(t)$, $H_{c2}(t)$ を決定した。
- (2) $\kappa_1(t)$, $\kappa_2(t)$ および $\kappa_1(t)/\kappa$, $\kappa_2(t)/\kappa$ の温度変化から2つの試料はかなり dirty な合金である。
- (3) 混合状態から正常状態へ転移する際の比熱のとびは、熱力学的関係式をよく満足する。
 $\lim_{T_s \rightarrow T_c} \frac{\Delta C_{mn}/T_s}{\Delta C_{s,n}/T_c} = \frac{2\kappa^2}{1.16(2\kappa^2 - 1)}$ の関係が κ の大きい ($\kappa \approx 4 \sim 5$) 合金でも成立することが初めて確かめられた。
- (4) E ttingshausen 効果の測定から算出された磁化曲線は、かなり広い磁場範囲にわたって、磁化曲線の実測値と一致し真木理論が gapless 領域のみならず広い磁場領域にわたって成立する可能性を示す。
- (5) E ttingshausen 効果の測定より得られた $\Phi(t)$ の値は $0.4 < t < 1$ で理論の $\Phi(t)$ とよい一致を示し、真木理論の正しさを示す。全温度範囲にわたって $\Phi(t)$ 曲線の振舞を確かめることは、真木理論の正しさを立証する上にも重要であり、 $0 < t < 0.4$ の温度範囲で渦糸運動を研究することが今後の研究課題である。
- (6) 熱伝導度の測定から算出された $\Phi(t)$ は理論の $\Phi(t)$ より実験誤差以上に大きい。この大きくなる傾向は、Pb-Bi合金でもみられ、強結合或いは中間程度の結合にある超伝導体の特徴かもしれない。
- (7) $\frac{\Delta K}{S_d(t)} = \frac{eDH_{c2}}{\pi}$ の関係は、dirty 極限で成立する $D = \frac{1}{16\pi\sigma\kappa_1^2(0)}$ の関係式より求めたDの値を用いると成立しない。これは、 ΔK において、(6)で述べたような問題があるからと思われる。しかし、正常状態における電子の熱伝導度と比熱より算出したDの値を用いると(1)式の関係は成立するが、この一致が意味のあることかどうかは今後の研究課題である。

後 記

これらの研究の1部は

- 1) Flux Flow Resistance, Ettingshausen Effect, and Thermal and Magnetic Properties of $Nb_{0.8} Mo_{0.2}$ Alloy; International Conference on the Science of Superconductivity, Stanford University (USA), Aug. 26 ~ 29, 1969. に発表しました。
- 2) Vortex Motion in Dirty Type II Superconductor; Soviet - Japan Conference at Low Temperature Physics, Novosibirsk (USSR) Aug. 1969. に発表しました。参考論文として
- 3) The Specific Heat of Copper Alloys Containing Small Amounts of Iron; Sci. Rep. Rits, A - Vol. 19 No 5 - 6 がある。
- 4) Hall angle of Dirty type II Superconductor; Physics Letters : A 30 A (8) 480 (1969) がある。

論文審査結果の要旨

第2種超伝導体の研究は最近Ginzburg - Landau - Abrikosov - Gor'kovの理論以来、真木その他の人々によって理論的に研究が発展したが、それに伴いNb, V およびその合金に関する実験的研究もなされるようになってきた。本研究においては同一試料について広い温度範囲に亘り、磁化および比熱の測定を行なうことの重要性に着目し、熱力学的臨界磁場 H_c を求めること、および混合状態から正常状態への転移の際の熱力学的関係を定量的に検討することなどを目的とした。用いた試料は2種類の組成のNb-Mo合金で、比熱および磁化測定を同じ試料について1~4.5°Kの温度範囲に亘って行ない、 H_c , H_{c1} , H_{c2} , 電子比熱係数 γ , Debye温度 Θ_D , 磁場中での比熱などの基本的物理量を求めた。その結果 $H_c(T)$ の T_c における勾配はRutgersの関係式をよく満足し、両合金はdirty limitにあることを確認した。また混合状態から正常状態への転移の際の比熱のとびが熱力学的関係を満足していることを認めた。さらにEttingshausen効果の測定から算出された磁化曲線はかなり広い磁場範囲に亘り磁化曲線の実測値と一致し、真木理論がgapless領域のみならず広い磁場領域に亘って成立することを知った。Ettingshausen効果の測定から算出された普遍関数 $\Phi(t)$ ($t = T/T_c$) の値は $0.4 < t < 1.0$ の温度範囲で真木理論とよく一致する。これに反して熱伝導度の測定から求めた $\Phi(t)$ は理論と完全に一致せず、熱伝導度に対するCaroli - Cyrotの理論の修正が必要であろうことを指摘している。そしてこの問題は混合状態における渦糸によって運ばれるエントロピーの解析において、拡散係数の満たすべき関係式にもあらわれることを述べている。

以上のように本研究は第2種超伝導体の超伝導性を各種の物理測定を駆使して研究し、従来よりも高い精度において実験した結果、現在の理論において解決されている点といえない点の区別を明瞭にした。よって森克徳提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。