Introduction to Superconductivity
第二回

担当者　永井佑紀

2005 年 5 月 19 日

2.3 Type I Superconductors in Strong Magnetic Fields: The Intermediate State

この section では、超伝導状態が破壊されるほどに十分に強い場の効果を考えている。つまり、試料内部へと磁場を侵入させないよりも侵入させた方がエネルギー的に得である時を考える。

この節では、系が試料の形により場所により臨界磁場が異なるということを扱い、

- 磁場に平行な細長い棒
- 球
- 磁場に垂直な無限平面

などのさまざまな形状において系がどのように振舞うのかを考えている。

磁場に平行な細長い棒の場合

磁場に平行な細長い棒（あるいはシリンダー）を考えることは、侵入させない磁場がないという点で、消磁性の効果がない系を考えるということである。磁場 H_a は臨界磁場 H_c より小さいとする。体積 V の試料が常伝導状態にあるときの全 Helmholts の自由エネルギー F_n は

$$F_n = Vf_{n0} + V\frac{H_a^2}{8\pi} + V_{ext}\frac{H_a^2}{8\pi} \tag{1}$$

と書ける。ここで、

- f_{n0}:磁場がないときの常伝導状態における自由エネルギー密度
- 因子 $\frac{H_a^2}{8\pi}$ の項:試料内部（因子 V）と試料外部 (因子 V_{ext}）における磁場のエネルギー

である。また、この試料が超伝導状態になると、Meissner effect により試料内部の磁場がはじき出されるから、自由エネルギー F_s は

$$F_s = Vf_{s0} + V_{ext}\frac{H_a^2}{8\pi} \tag{2}$$

のようになる。ここで f_{s0} は磁場のないときの自由エネルギー密度である。よって、二つの状態の自由エネルギー差は

$$F_n - F_s = V\frac{H_c^2}{8\pi} + V\frac{H_a^2}{8\pi} \tag{3}$$

前節で導いた式 (2.6a) と同等である

$$f_{n0} - f_{s0} = \frac{H_c^2}{8\pi} \tag{4}$$

により熱力学的臨界磁場 H_c が定義されている。$H_a \to H_c$ のときには、

$$F_n - F_s|_{H_c} = V\frac{H_c^2}{4\pi} \tag{5}$$

となる。つまり、超伝導から常伝導への相転移には式 (5) のような自由エネルギーが獲得される。

理由

磁束が侵入する際に外部の行った仕事を考える。
ある時間 δt の間に磁束密度 B が δB だけ変化したとする。このとき、Maxwell 方程式から、

$$\mathrm{curl}\boldsymbol{E} = -\frac{\delta \boldsymbol{B}}{\delta \mathrm{t}} \tag{6}$$

という関係を得る。また、そのとき生じた電流が為した仕事 δW は、

$$\delta W = -\delta t \int \boldsymbol{J}\cdot\boldsymbol{E} d\boldsymbol{r} \tag{7}$$

と書ける。この式に、Maxwell 方程式 $\mathrm{curl}\boldsymbol{H} = \frac{4\pi}{\mathrm{c}}\boldsymbol{J}$ を用いると、

$$\delta W = -\delta t \int \frac{c}{4\pi}\mathrm{curl}\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{E}\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{8}$$

となる。また、ベクトル解析の公式 $\nabla\cdot(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B}) = \boldsymbol{B}\cdot\mathrm{curl}\boldsymbol{A} - \boldsymbol{A}\cdot\mathrm{curl}\boldsymbol{B}$ を用いると

$$\delta W = -\delta t \int \frac{c}{4\pi}\{\nabla\cdot(\boldsymbol{H}\times\boldsymbol{E}) + \boldsymbol{H}\cdot\mathrm{curl}\boldsymbol{E}\}\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{9}$$

のように変形することができる。準静的状態であれば $\nabla\cdot(\boldsymbol{H}\times\boldsymbol{E}) = 0$ であり、また、式 (6) を用いて整理すると、

$$\delta W = -\delta t \int \frac{c}{4\pi}\boldsymbol{H}\cdot\frac{-1}{c}\frac{\delta\boldsymbol{B}}{\delta t}d\boldsymbol{r} = \frac{1}{4\pi}\int \boldsymbol{H}\cdot\delta\boldsymbol{B}d\boldsymbol{r} \tag{10}$$

となる。ここで、磁束密度が変化するのは試料の内部であり、そのときの磁束密度は $B = h = H_c$ であるから、結局磁束が侵入したことにより外部が試料になした仕事は、

$$W = V\frac{H_c^2}{4\pi} \tag{11}$$

となる。

Gibbs の自由エネルギー

もうひとつの自由エネルギーとして、Gibbs の自由エネルギーがある。単位体積あたりの Gibbs の自由エネルギー g は単位体積あたりの Helmholtz の自由エネルギー f と、外力が為した仕事 w によってあらわすことができて、

$$g = f - w \tag{12}$$

と書ける。よって、式 (10) を代入すると

$$g = f - \frac{hH}{4\pi} \tag{13}$$

のように書ける。$\boldsymbol{h}$ は微視的な磁束密度であった。常伝導状態では、

$$G_n = Vf_{n0} - V\frac{H_a^2}{8\pi} - V_{ext}\frac{H_a^2}{8\pi} \tag{14}$$

となり、超伝導状態では、

$$G_s = Vf_{s0} - V_{ext}\frac{H_a^2}{8\pi} \tag{15}$$

となる。差をとれば

$$G_n - G_s = V(f_{n0} - f_{s0}) - V\frac{H_a^2}{8\pi} \tag{16}$$

となる。$H_a = H_c$ のとき、この式は 0 になる。これは常伝導状態と超伝導状態は共存できるということを意味している。

2.3.1 Nonzero Demagnetizing Factor

実際の物体の形状は、すべての表面が磁場に平行であることはない。したがって、外場は試料の形状の影響を受ける。ここでは、半径 R の超伝導球を考える。真空中の Maxwell 方程式は

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \boldsymbol{B} &= 0 \qquad (17)\\ \nabla \times \boldsymbol{B} &= 0 \qquad (18)\end{aligned}$$

であり、試料から十分に離れていればその影響を無視することができるので、

$$\boldsymbol{B} \to \boldsymbol{H_a}\,\mathrm{as}\,r \to \infty \tag{19}$$

となる。また、試料内部に磁束が侵入できないことから、非常に大きな試料であれば

$$B_n = 0\,\mathrm{as}\,r = R \tag{20}$$

が成り立つ。

式 (2.18) の導出

上の方程式と境界条件を用いて (2.18) を導出する。$\boldsymbol{B} = (B_n, B_\theta, 0)$ として、Maxwell 方程式を極座標表示で書き直すと、

$$\begin{aligned} \mathrm{rot}\boldsymbol{B} &= (0, 0, \frac{1}{r}\{\frac{\partial}{\partial r}(rB_\theta) - \frac{\partial B_n}{\partial \theta}\} = (0, 0, 0) \qquad (21)\\ \mathrm{div}\boldsymbol{B} &= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2 B_n) + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta B_\theta) = 0 \qquad (22)\end{aligned}$$

となり、これに式（19)、式（20）を課してとけばよい。式 (19) を成分表示すると、$\boldsymbol{r} \to \infty$ のとき

$$\begin{aligned} B_n &\to H_a\cos\theta \qquad (23)\\ B_\theta &\to -H_a\sin\theta \qquad (24)\end{aligned}$$

となる。まず B_n のみを含む式を上の二本の偏微分方程式を連立させて作り出すと、

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r^2 B_n) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}B_n) = 0 \tag{25}$$

となる。ここで変数分離 $B_n = R_n(r)\Theta_n(\theta)$ を行い、両辺を B_n で除すと、

$$\frac{1}{R_n}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r^2 R_n) + \frac{1}{\Theta_n}\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta_n) = 0 \tag{26}$$

第一項は r のみ、第二項は θ のみの関数となる。したがって、

$$\frac{1}{\Theta_n}\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta_n) = \lambda(const.) \tag{27}$$

となる。r、θ についてそれぞれの微分方程式を解けばよい。上式は、

$$\cos\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta+\sin\theta\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\Theta=\lambda\sin\theta\Theta \tag{28}$$

と変形され、特殊解は $\Theta=A\cos\theta$ である。ここで $A=const.$ である。この解を方程式に代入すると、

$$-A\cos\theta\sin\theta-A\sin\theta\cos\theta=\lambda A\cos\theta\sin\theta \tag{29}$$

となり、$\lambda=-2$ となる。この結果を利用して、式 (26) の第一項を変形した R_n に関する微分方程式

$$2R_n+4r\frac{\partial R_n}{\partial r}+r^2\frac{\partial^2 R_n}{\partial r^2}=-\lambda R_n \tag{30}$$

を解く。この微分方程式の特殊解は $R_n=r^{-l}$ とかけるのでこれを上式に代入すると、

$$2-4l-l(-l-1) \;=\; -\lambda, \tag{31}$$
$$l^2-3l+2+\lambda \;=\; 0 \tag{32}$$

$\lambda=-2$ より、

$$l(l-3)=0 \tag{33}$$
$$l=0,3 \tag{34}$$

となる。よって、B_n の一般解は

$$B_n=A_0\cos\theta+A_3\frac{\cos\theta}{r^3} \tag{35}$$

となる。ここで、境界条件式 (23)、(20) を用いると、

$$A_0 \;=\; H_a \tag{36}$$
$$A_3 \;=\; -H_aR^3 \tag{37}$$

となり、変形すると式 (2.18) の r 成分の式になる。また、B_θ については、式 (21) の関係を用いて、

$$\frac{\partial}{\partial r}(rB_\theta)=\frac{\partial B_n}{\partial\theta}=-\frac{H_aR^3}{r^3}\sin\theta \tag{38}$$

とかけるので、

$$B_\theta=-H_a\sin\theta-\frac{1}{2}\frac{H_aR^3}{r^3}\sin\theta \tag{39}$$

となる。

中間状態

式 (39) より、球面上の θ 方向の磁束密度は

$$(B_\theta)_R=\frac{3}{2}H_a\sin\theta \tag{40}$$

のようになる。これからわかることは、$H_a<H_c$ の状況でも、部分的には $B_\theta>H_c$ になることがあるということである。このとき、試料において常伝導状態と超伝導状態が共存している。これを中間状態と呼ぶ。中間状態がどのような分布を示すかは、表面エネルギーに依る。ほかの楕円的形状において、中間状態が生じる磁場領域は

$$1-\eta<\frac{H_a}{H_c}<1 \tag{41}$$

とあらわすことができる。demagnetizing factor η は形状によって異なり、

- 磁場に平行な細長い棒:0
- 球:1/3
- 磁場に垂直なシリンダー:1/2
- 磁場に垂直な無限平面:∞

となっている。磁場に垂直な無限平面では、常に中間状態が生じているということがわかる。

2.3.2 Intermediate State in a Flat Slab

磁場侵入長よりも厚い無限平面を考える。このとき、外部磁束密度 B_a と試料内部における磁束密度 h_n の比、つまり、常伝導状態の割合は

$$\rho_n = \frac{B_a}{h_n} \tag{42}$$

のように書ける。表面エネルギーを考えない式 (16) によれば、$h_n = H_c$ であるが、きちんとした割合を求めるためには、表面エネルギーを考える必要がある。このとき、

- F_1:超伝導領域 (S) と常伝導領域 (N) の境界での表面（界面）エネルギー
- F_2:試料と外界の境界での表面エネルギー

とする。いままで超伝導状態が空間的に一様な場合のみを考えてきた。界面付近のような非一様な場合については GL 理論の登場まで待つことになる。だが、定性的には以下のようになると考えられる。

定性的な説明

長さ l の立方体の超伝導領域と常伝導領域が隣り合っている状況を考え、そのときに常伝導領域に印加されている磁場は中間状態であるから H_c であると考えることにする。このとき、常伝導領域でのギブスの自由エネルギーは

$$G_n = l^3 f_{n0} - \frac{H_c^2}{8\pi} l^3 \tag{43}$$

とかけ、超伝導領域では、

$$G_s = l^3 f_{s0} \tag{44}$$

とかける。超伝導状態領域 (S 領域）と常伝導状態領域（N 領域）のバルクにおけるギブスの自由エネルギーは等しい。S 領域において、磁場は実際には磁場進入長 λ 程度に界面から侵入している。また、コヒーレンス長が ξ のため、界面から ξ 程度は常伝導領域的な自由エネルギーがあると考えられる。したがって、ギブスの自由エネルギーは、磁場が侵入したことで下がり、常伝導状態が存在することで上がる。これらを考慮して大雑把に見積もると、

$$\begin{aligned} G_s &= l^2(l-\xi) f_{s0} + l^2 \xi f_{n0} - \frac{H_c^2}{8\pi}\lambda l^2 && (45) \\ &= l^3 f_{s0} + \xi \frac{H_c^2}{8\pi} - \lambda \frac{H_c^2}{8\pi} && (46) \end{aligned}$$

となる。第一項はバルクの自由エネルギーであるから、第二項と第三項が界面の存在のエネルギーへの寄与である。またこれは、コヒーレント長 ξ と磁場侵入長 λ の大小関係によって、表面におけるエネルギーの正負が変わることを示している。その差を $\delta \approx \xi - \lambda$ とすると、表面において増加するエネルギーは

$$\gamma = \frac{H_c^2}{8\pi}\delta \tag{47}$$

のように与えられる。第一種超伝導体では、$\xi > \lambda$ なので、表面エネルギーは正である。表面エネルギーが負であることもある（第二種超伝導体)。

界面の自由エネルギー

表面エネルギーが正ならば、界面が存在するとエネルギーが上がることになってしまうので、なるべく界面を小さくするような配置をとる。無限平面の場合は、F_1 をもっとも小さくするのは、磁場に平行な平面状の界面である。おのおのの常伝導領域の大きさは、F_2 と F_1 の兼ね合いで決まる。形状と大きさは、実験状況と試料形状に大きく拠る。

NS 界面での表面エネルギー F_1 は、ひとつの周期には $2d\gamma$ だけ表面エネルギー（線密度) があるので、それを周期 D でならすことで得られ、

$$F_1 = \frac{2d\gamma}{D} = \frac{2d\delta}{D}\frac{H_c^2}{8\pi} \tag{48}$$

となる。

F_2 を簡単な議論で見積もることにする。中間状態であるときとすべて常伝導状態あるときの磁束密度の状況を考えてみる。平板から遠く離れた場所では磁束密度は一定である。しかし、平板付近においては、超伝導領域にまっすぐ向かってきた磁束は通れないために常伝導領域へと曲げられる。この磁束のゆがみが F_2 が存在することによって生じていると考える。

常伝導状態領域表面付近での自由エネルギー密度は $h_n \neq H_c$ である。この h_n による磁場のエネルギーの中には、表面エネルギーの寄与が含まれている。よって、単位面積あたり、中間状態における磁場のエネルギー

$$\frac{\rho_n h_n^2}{8\pi} \tag{49}$$

と、常伝導状態であり一様な時の磁場のエネルギー

$$\frac{B_a^2}{8\pi} = \frac{\rho_n^2 h_n^2}{8\pi} \tag{50}$$

との差

$$\frac{(\rho_n - \rho_n^2)h_n^2}{8\pi} = \frac{\rho_n\rho_s h_n^2}{8\pi} \tag{51}$$

が外界との界面のエネルギー密度である。

healing length について。

磁場の非一様性は、平板から無限に離れれば存在しないのは自明である。つまり、非一様性は平板から離れるにしたがって徐々に減衰していくであろうと考えられる。このときの特徴的な長さはどの程度であるかを考える。非一様性の到達距離は非一様性が発生している領域程度の長さであろう。非一様性は

- すべて常伝導状態：生じない
- 超伝導領域が非常に小さい場合：超伝導領域付近の表面
- 常伝導領域が非常に小さい場合：常伝導領域付近の表面
- すべて超伝導状態：生じない

のような分布を示すだろう。以上から、この非一様性の特徴的な長さは D_s か D_n の小さい方になると推測できる。このような性質を持つ関数として、

$$L = (D_n^{-1} + D_s^{-1})^{-1} = \frac{D}{\rho_n^{-1} + \rho_s^{-1}} = D\rho_s\rho_n \tag{52}$$

を用いることにする。

式 (51) は単位体積あたりの平均の自由エネルギーであり、実際に表面エネルギーとして利いてくる距離は L であることから、表面エネルギーは

$$F_2 = \frac{2\rho_n^2\rho_s^2 D h_n^2}{8\pi} \tag{53}$$

となる。この表面エネルギーは、エネルギー密度×長さの次元である。

次に、自由エネルギーを最小にする周期 D を求める。F_1 と F_2 との和は、

$$F_{surface} = F_1 + F_2 = \frac{2d\delta}{D}\frac{H_c^2}{8\pi} + \frac{2\rho_n^2\rho_s^2 D h_n^2}{8\pi} \tag{54}$$

とかけ、これを最小にするような D を求める。D で偏微分して極値を求めると、

$$\frac{\partial F_{surface}}{\partial D} = -\frac{2d\delta}{D^2}\frac{H_c^2}{8\pi} + \frac{2\rho_n^2\rho_s^2 h_n^2}{8\pi} = 0 \tag{55}$$

であるから、

$$D = \frac{(d\delta)^{\frac{1}{2}} H_c}{\rho_n\rho_s h_n} \approx \frac{(d\delta)^{\frac{1}{2}}}{\rho_n\rho_s} \tag{56}$$

が自由エネルギー最小とする周期である。

F_1 は、NS 界面の総面積によっているので、D が大きくなるとバルクの寄与が大きくなるために F_1 は小さくなる。F_2 は、healing length の長さによっており、healing length は D によっているので、D が大きくなると F_2 は大きくなる。これらがバランスすることによって周期 D が決まっている。

また、ここで ρ の偏分をとらず D のみ偏分をとったのは、バルク領域が大きければ h_n は H_c にほとんど変わらず H_c によって ρ_n が決まってくると考えたからである。

また、さまざまな実験によって、このような中間状態パターンを示すことが確かめられている。つまり、層状であり、界面の方向がかけられた磁場の方向であるパターンが観測されている。

臨界磁場の値に対する界面エネルギーの効果

界面エネルギーは、臨界磁場を demagnetizing factor が 0 のときの臨界磁場 H_c から H_{cI} に下げる効果がある。式 (54) に式 (56) を代入すると界面エネルギーは

$$F_{surface} = 2(d\delta)^{1/2}\frac{H_c^2}{8\pi}\rho_n\rho_s + 2(d\delta)^{1/2}\frac{\rho_n\rho_s h_n^2}{8\pi} = 2(d\delta)^{1/2}\frac{\rho_n\rho_s}{8\pi}(H_c^2 + h_n^2) \tag{57}$$

となる。したがって、単位体積あたりの自由エネルギーは、

$$f_I = (1-\rho_n)f_{s0} + \rho_n f_{s0} + \frac{H_c^2}{8\pi}\rho_n + \frac{h_n^2}{8\pi}\rho_n + 2\left(\frac{\delta}{d}\right)^{1/2}\frac{\rho_n(1-\rho_n)}{8\pi}(H_c^2 + h_n^2) \tag{58}$$

となる。ここで、$h_n = B_a/\rho_n$ を用いると、

$$f_I = f_{s0} + \rho_n\frac{H_c^2}{8\pi} + \frac{B_a^2}{8\pi\rho_n} + 2\frac{(1-\rho_n)}{8\pi}\left(\frac{\delta}{d}\right)^{\frac{1}{2}}\left(H_c^2 + \frac{B_a^2}{\rho_n^2}\right)\rho_n \tag{59}$$

となる。界面エネルギーの寄与が十分に小さければ $h_n \sim H_c$ となり、

$$f_I = f_{s0} + \rho_n\frac{H_c^2}{8\pi} + \frac{B_a^2}{\rho_n 8\pi} + 4(1-\rho_n)\left(\frac{\delta}{d}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{H_c B_a}{8\pi} \tag{60}$$

となる。界面エネルギーを無視したときは、$\rho_n = B_a/H_c$、つまり $h_n = H_c$ となる。界面エネルギーの項を考慮したときの f_I を最小にする ρ_n は、ρ_n で偏微分することで得ることができて、

$$\rho_n = \left(\frac{B_a}{H_c}\right)\left[1 - 4\left(\frac{\delta}{d}\right)^{1/2}\left(\frac{B_a}{H_c}\right)\right]^{-1/2} \tag{61}$$

となる。この表式からわかることは、界面エネルギーが存在すると ρ_n が大きくなるということである。

印加磁場に対する ρ_n の表式がわかったので、$\rho_n \to 1$ となるときの印加磁場の値を求めることができる。そのためには、式 (61) の左辺を 1 にして B_a に関する二次方程式を解けばよい。解は、

$$\begin{aligned} H_{cI} &= H_c\left[\left(1+\frac{4\delta}{d}\right)^{1/2} - 2\left(\frac{\delta}{d}\right)^{1/2}\right] \quad (62) \\ &\approx H_c\left[1-2\left(\frac{\delta}{d}\right)^{1/2}\right] \qquad d \gg \delta \quad (63) \end{aligned}$$

となる。界面エネルギーを考慮にいれることで ρ_n が大きくなり、そのために H_c になるまえに $\rho_n = 1$ になったのだと考えることができる。

REFINEMENTS.

省略。

2.3.3 Intermediate State of a Sphere

球形試料における中間状態を考える。中間状態は $\frac{2}{3} < H_a/H_c < 1$ のときに起こる。

- δ に比べて球の半径は大きい:界面エネルギーによる臨界磁場の減少が小さい：臨界磁場は H_c
- 層の形状は分枝構造を持たない

以上の状況では、常伝導領域における磁束密度は H_c、比は B/H_c である。また、磁場の大きさは H_c である。層状構造の周期は球の半径が大きいために小さいとし、層状構造の詳細はとわず、試料は「中間状態」というならした状態になっているとする。そのとき、試料内部の磁場は $H = H_c$ であり、内部の磁束密度は $\rho_n = H_c$ である。このような状況において、試料外に生じる磁束密度 B を求める。

前節で用いた真空中での Maxwell 方程式 (17) と (18)、境界条件式 (19) を用いることができる。微分方程式の解は式 (35) であるから、磁束密度 $\boldsymbol{B}$ は

$$\boldsymbol{B} = \boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_a + \frac{H_1 R^3}{2}\nabla\left(\frac{\cos\theta}{r^2}\right) \quad (64)$$

と書くことができる。$H_a < \frac{2}{3}H_c$ のときには $r = R$ で $B_n = 0$ であり、そのとき $H_1 = H_a$ が成り立つ。中間状態においては、$B_n \neq 0$ である。磁束密度の境界面での連続条件より、B_n は

$$B_n = B\cos\theta = H_a\cos\theta - H_1\cos\theta \quad (65)$$

である。ここで、B は球面上の印加磁場方向の磁束密度である。また、磁場の接線方向 H_{tang} 連続の条件は

$$H_{tang} = H_c\sin\theta = H_a\sin\theta + \frac{1}{2}H_1\sin\theta \quad (66)$$

であるから、$H_1 = \frac{2(H_c - B)}{3}$ とすることができる。また、B は

$$B = 3H_a - 2H_c \qquad \frac{2}{3} \leq \frac{H_a}{H_c} \leq 1 \quad (67)$$

となる。

印加磁場を増やしていったとき

印加磁場 H_a を増やしていくと、$H_a = 2H_c/3$ のときに、赤道上で超伝導状態が壊れる。赤道上ではその後 $H_a = H_c$ に達するまで内部の磁束密度は $|\boldsymbol{B}| = H_c$ である。また、もっとも最後に常伝導状態になると思われる北極上では、試料が中間状態になりはじめる $H_a = 2H_c/3$ では $B = 0$、すべて常伝導状態になる $H_a = H_c$ では $B = H_c$ となる。それを示しているのが、図 2-3 である。