

超伝導の基礎 I

有本靖

高エネルギー加速器研究機構

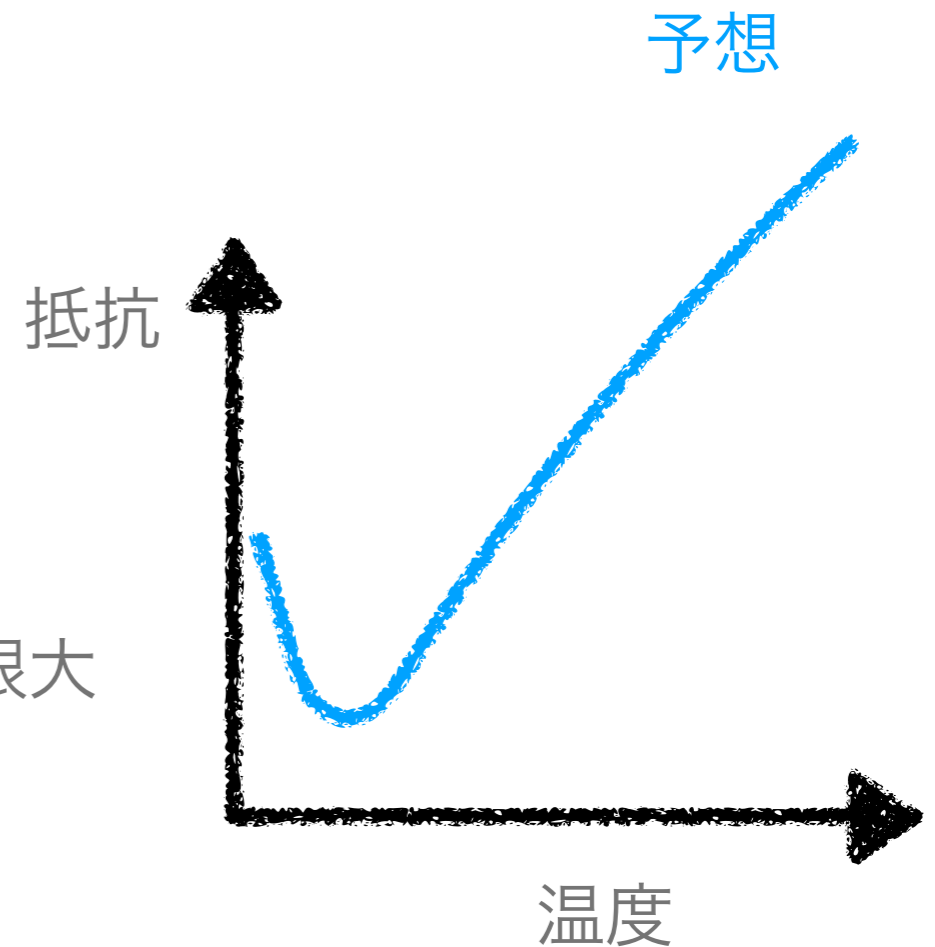
2022-09-06 OHO'22 加速器セミナー

目次

- 導入
- 完全電気伝導と超伝導
- ロンドン方程式
- ピッパード方程式
- 熱力学
- Ginzburg—Landau理論

超伝導の発見

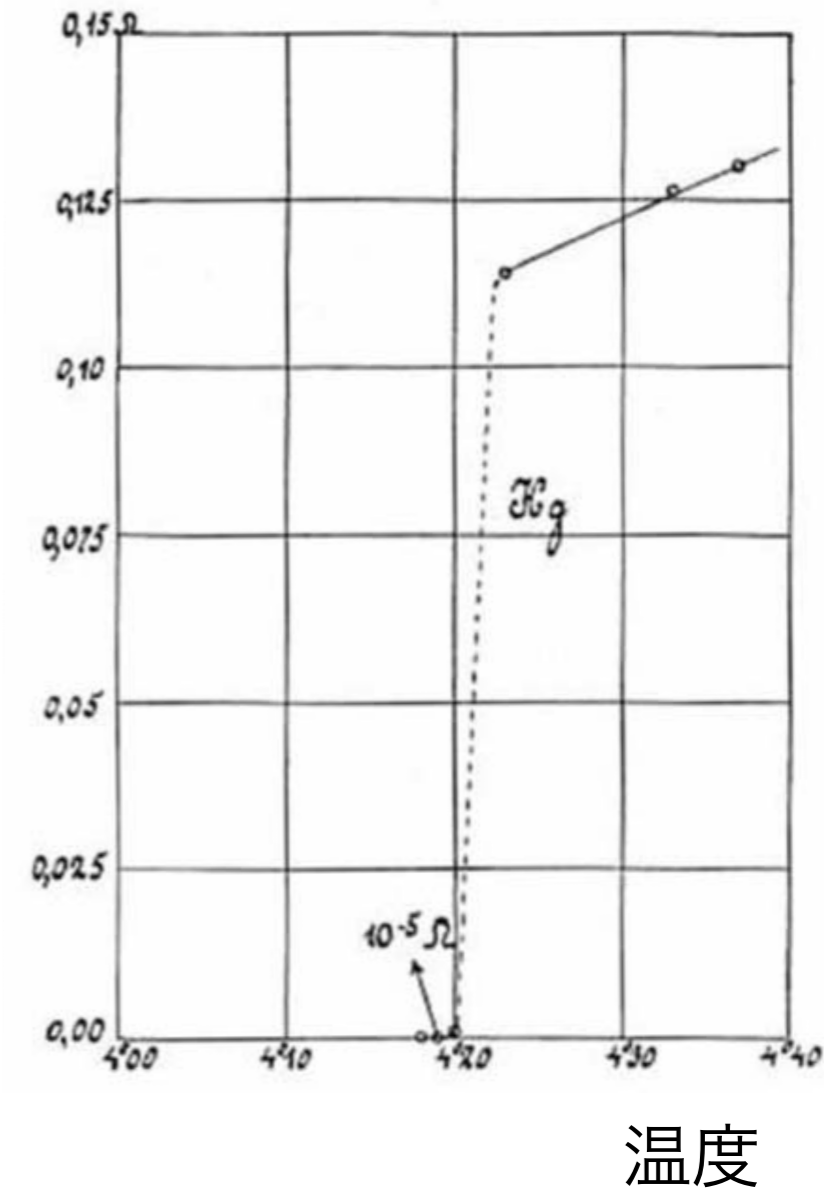
- K. Onnes
 - ヘリウムの液化に成功 (1908年)
 - 低温での物質の抵抗を調べていた.
 - 高純度が得られる水銀(Hg)を使用
- Onnesの予想
 - 温度を下げると抵抗は小さくなるが,
 - 絶対温度になると絶縁体になる → 抵抗が無限大



超伝導の発見

- K. Onnes
 - ヘリウムの液化に成功 (1908年)
 - 低温での物質の抵抗を調べていた.
 - 高純度が得られる水銀(Hg)を使用
- Onnesの予想
 - 温度を下げると抵抗は小さくなるが,
 - 絶対温度になると絶縁体になる → 抵抗が無限大
- 実際の測定
 - 抵抗が $10^{-5} \Omega$ 以下に減少 (1911年)

抵抗



K. Onnes, in Procs. of koninklijke akademie van wetenschappen, Vol. 14 (1911)

超伝導の特徴

- 電気抵抗ゼロ
- 完全反磁性
 - Meissner-Ochsenfeld 効果 (マイスナー効果)
- ピン止め
 - 第二種超伝導体
- 超伝導相の安定領域を決める三つの状態変数
 - 臨界温度
 - 臨界電流
 - 臨界磁場

マイスナー効果

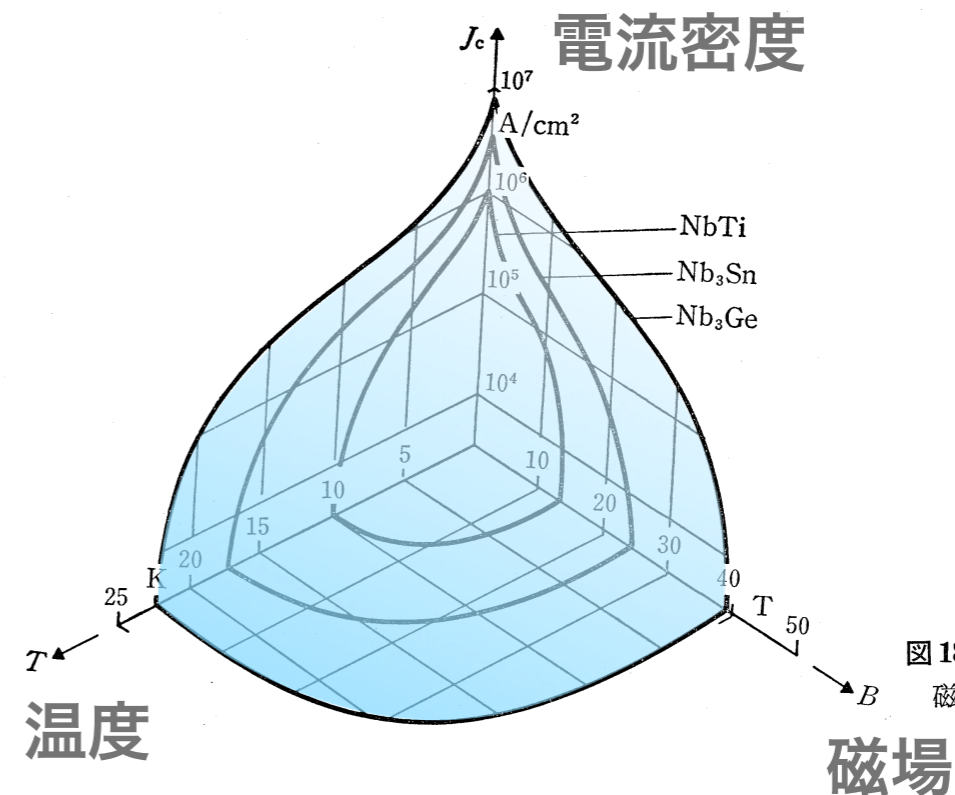
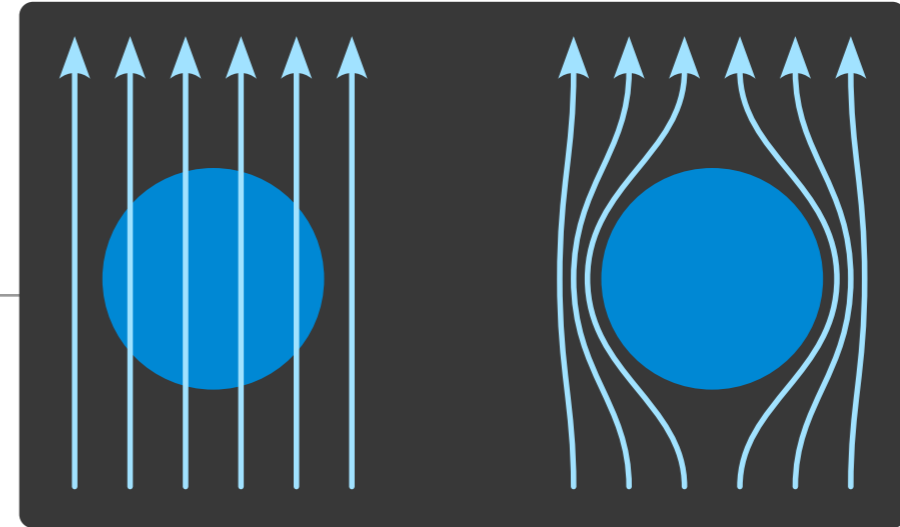




図 18.4 高磁界超伝導体の電流 - 磁界 - 温度特性.

磁場



超伝導元素

 超伝導状態になる元素
 アモルファス状態または高圧下でのみ超伝導状態となる元素


H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

超伝導元素

-  超伝導状態になる元素
-  アモルファス状態または高圧下でのみ超伝導状態となる元素

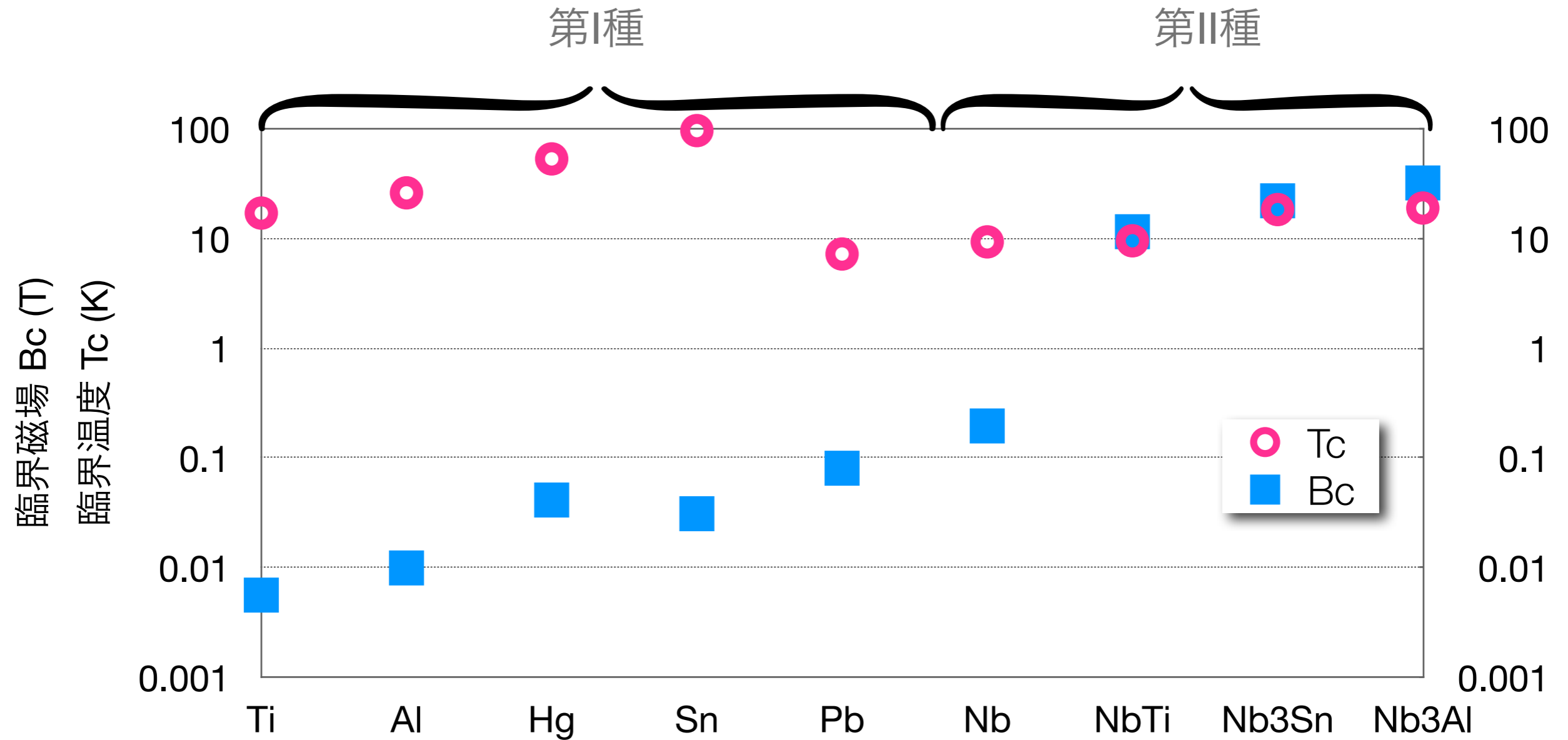
良導体の銅, 銀, 金は超伝導状態に転移しない。



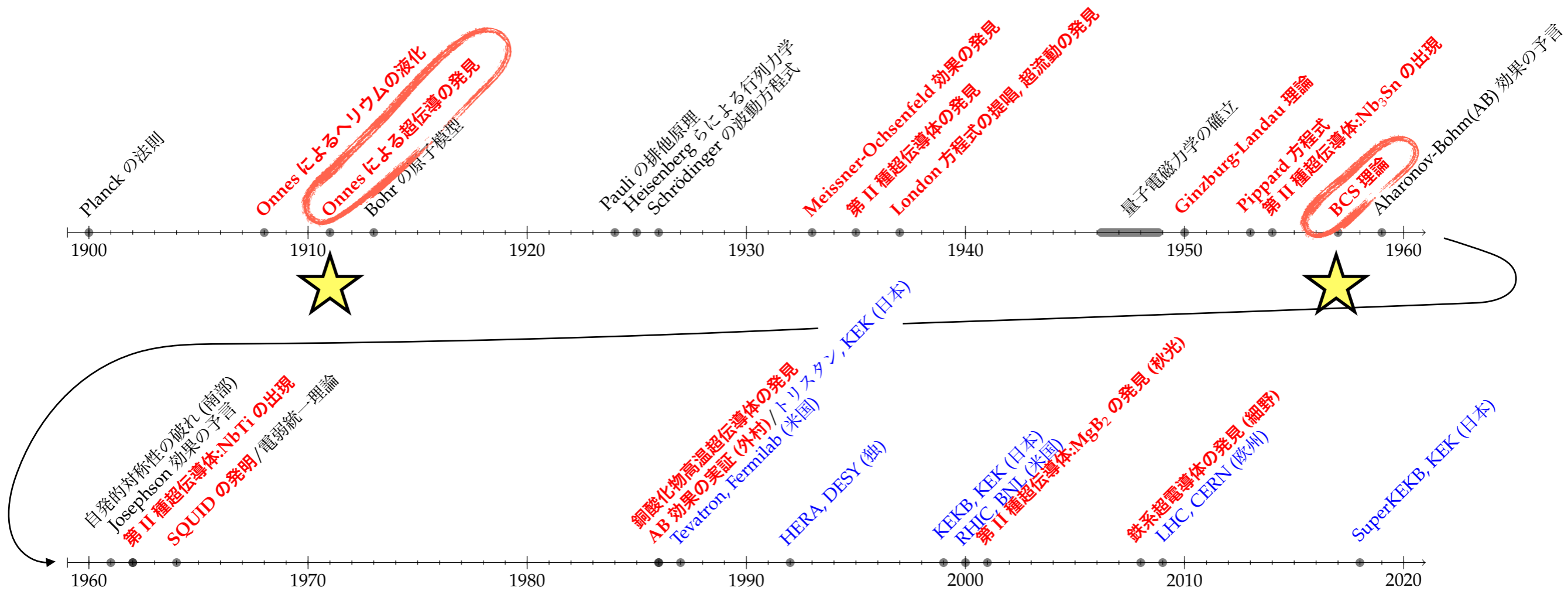
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

臨界磁場と臨界温度



超伝導科学技術年表



超伝導の発見は量子論の黎明期であり、
発現機構(BCS理論)の解明に46年を要した。

超伝導体と完全導体

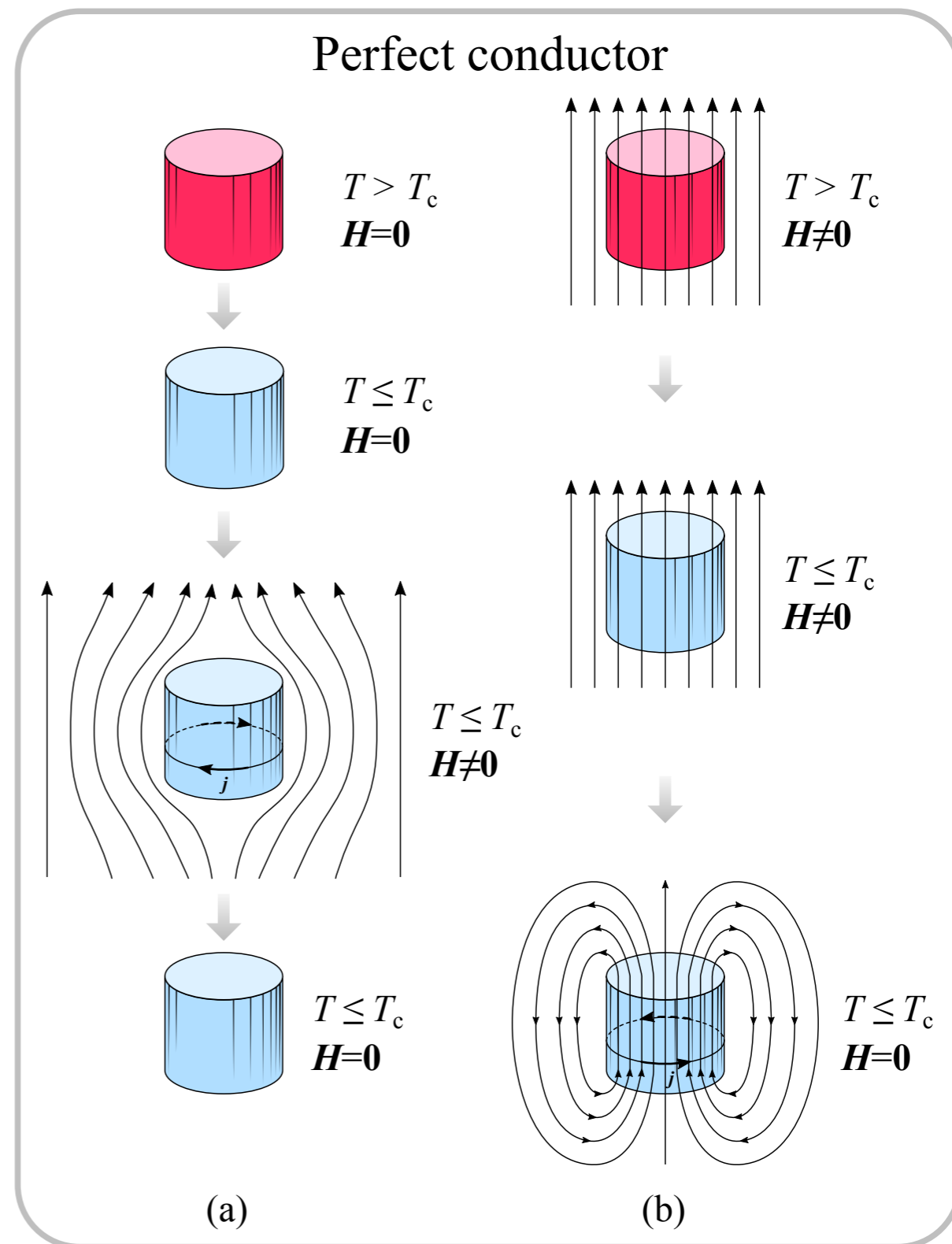
完全伝導体 ($\rho=0$)

(a) T_c 以上の温度で外部磁場ゼロ

1. T_c 以下まで冷却
2. 外部磁場を印加. レンツの法則により
導体内の磁場はゼロに保持
3. 外部磁場をゼロに
4. 導体内の磁場もゼロに

(b) T_c 以上の温度で磁場を印加

1. T_c 以下まで冷却
2. 磁場をゼロに.
3. レンツの法則により導体内の磁場は
有限値に保持.



最初に磁場を印加するかどうかによって
導体内の状態が異なる

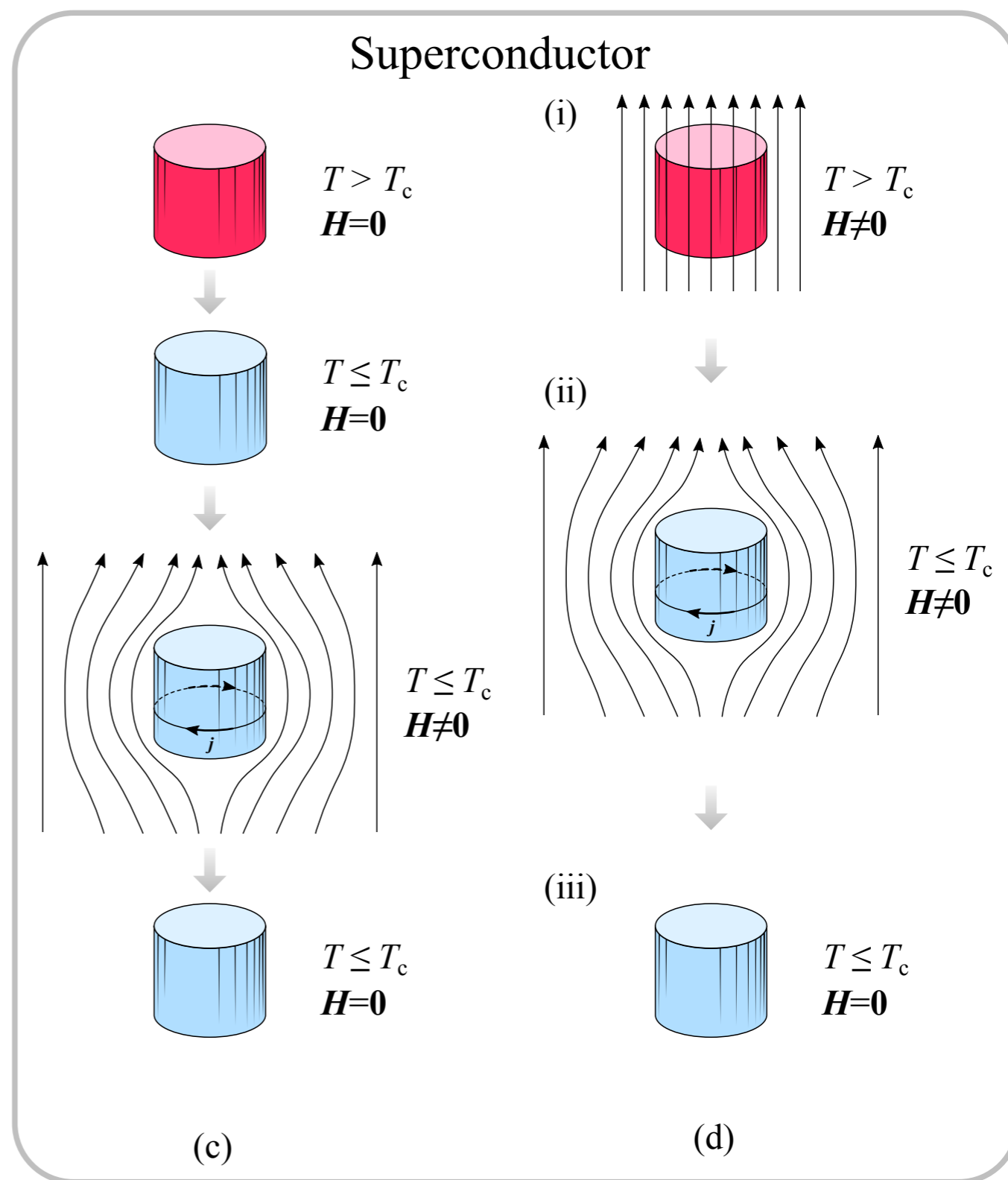
超伝導体($\rho=0$)

(c) T_c 以上の温度で磁場ゼロ

1. T_c 以下まで冷却
2. 磁場を印加. マイスナー効果により 導体内の磁場はゼロ.
3. 磁場をゼロに
4. 導体内の磁場もゼロに

(d) T_c 以上の温度で磁場を印加

1. T_c 以下まで冷却
2. 磁場をゼロに
3. マイスナー効果により 導体内の磁場はゼロ.
4. 導体内の磁場もゼロに



London方程式

London 方程式 I

▶ 電場 E 内での超伝導電子のNewton の運動方程式 (摩擦無し)

加速器の電子の運動と同じ \rightarrow

$$m^* \frac{\partial \vec{v}_s}{\partial t} = e^* \vec{E}$$

m^* : 超伝導電子の質量

v_s : 超伝導電子の速度

e^* : 超伝導電子の電荷

▶ 超伝導電子電流密度: j_s

$$\vec{j}_s = e^* n_s \vec{v}_s$$

n_s : 超伝導電子の数密度

$$\frac{\partial \vec{j}_s}{\partial t} = \frac{1}{\Lambda} \vec{E},$$
$$\Lambda \equiv \frac{m^*}{n_s e^{*2}}$$

加速方程式と呼ぶ

London 方程式 II

$$\frac{\partial \vec{j}_s}{\partial t} = \frac{1}{\Lambda} \vec{E}, \quad \vec{\nabla} \times \rightarrow \quad \vec{\nabla} \times \frac{\partial \vec{j}_s}{\partial t} = \frac{1}{\Lambda} \vec{\nabla} \times \vec{E}$$

Maxwell 方程式 $\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$ の右辺を上式の右辺に代入

$$\vec{\nabla} \times \frac{\partial \vec{j}_s}{\partial t} = -\frac{1}{\Lambda} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\Lambda \vec{\nabla} \times \vec{j}_s + \vec{B} \right) = 0$$

ここまでは古典電磁気学の範囲

London 方程式 III

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\Lambda \vec{\nabla} \times \vec{j}_s + \vec{B} \right) = 0$$

ここでLondon 兄弟はマイスナー効果が表われるために、
()内の定数を0とおいた。



$$\Lambda \vec{\nabla} \times \vec{j}_s + \vec{B} = \vec{0},$$

London 方程式

Londonの磁場侵入深さ 1

▶ Maxwell方程式 $\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j}_s$

▶ London方程式 $\Lambda \vec{\nabla} \times \vec{j}_s + \vec{B} = \vec{0},$



\vec{j}_s を消去

$$\nabla^2 \vec{B} - \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B} = \vec{0}$$

$$\lambda_L \equiv \sqrt{\frac{\Lambda}{\mu_0}} = \sqrt{\frac{m^*}{\mu_0 n_s e^{*2}}}$$

λ_L : Londonの侵入深さ

Londonの磁場侵入深さ 2

$$\frac{d^2 B_y(x)}{dx^2} - \frac{1}{\lambda_L^2} B_y(x) = 0$$



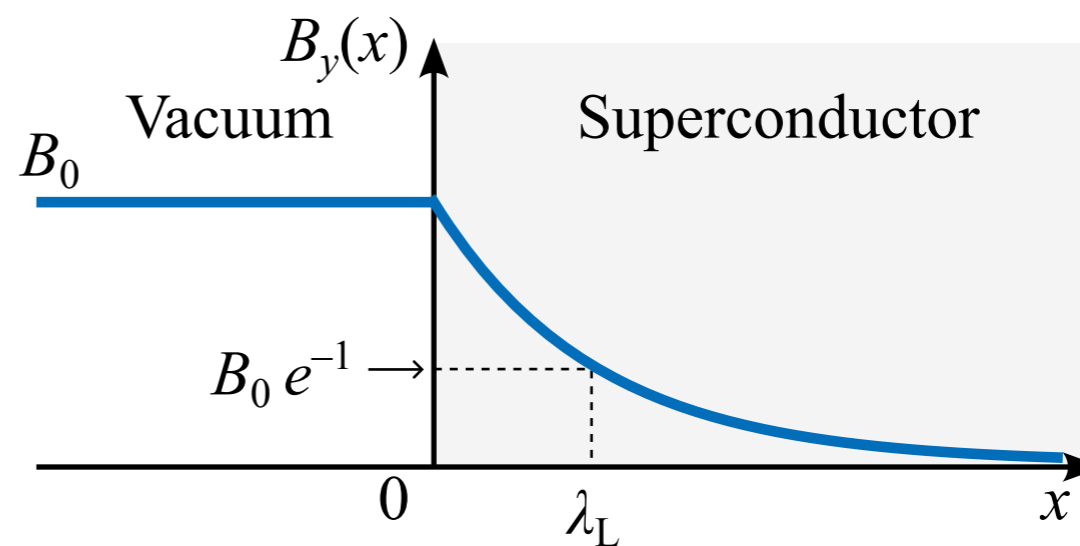
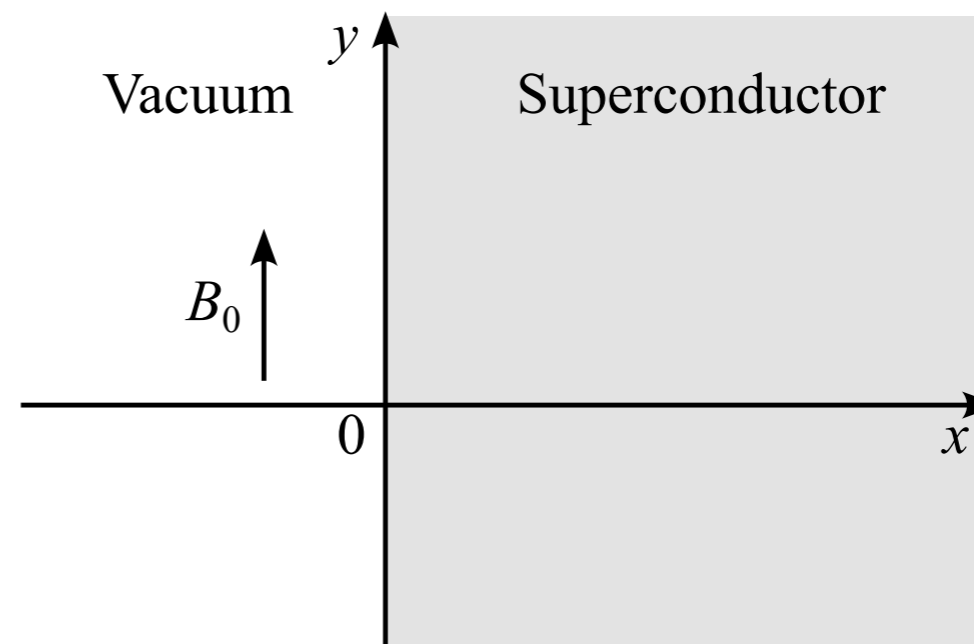
$$B = 0 \quad \text{for } x \rightarrow \infty$$

$$B = B_y \quad \text{for } x = 0$$

$$B_y(x) = B_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda_L}\right)$$

$$\lambda_L \sim 20-50 \text{ nm}$$

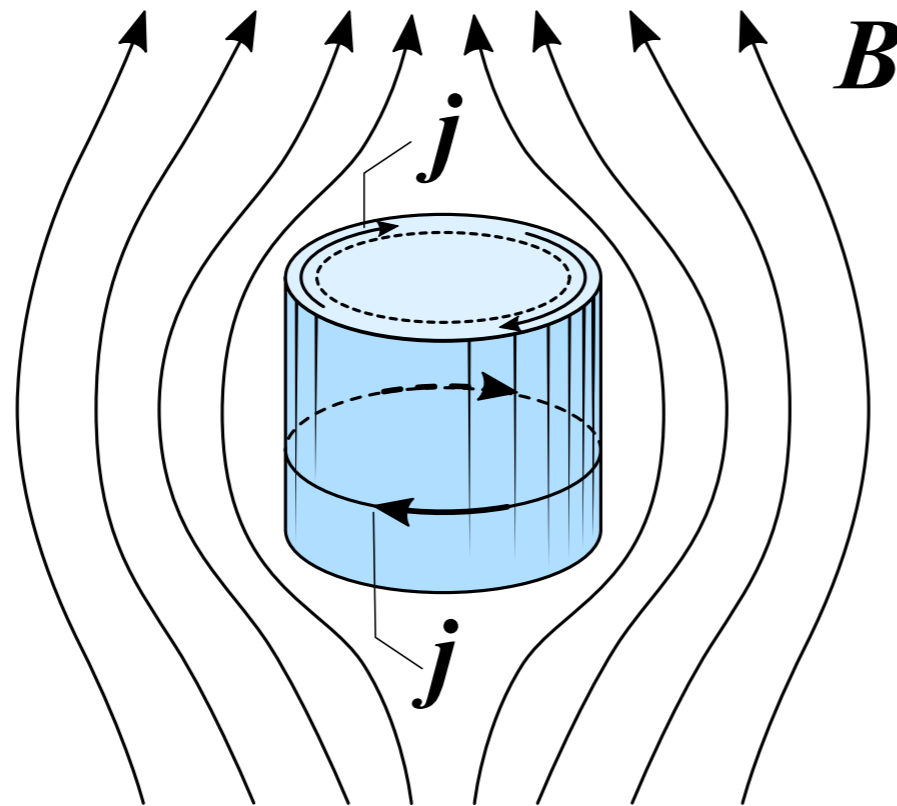
マイスナー効果



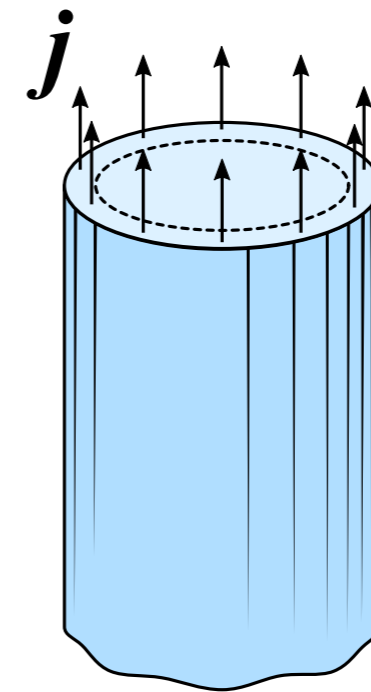
電流密度 j も同じ分布になる

円柱超伝導体の遮蔽電流

外部電流なし
外部磁場あり



外部電流あり
外部磁場なし



超伝導体の表面のみを遮蔽電流は流れる

電流の流れる面積が狭いので全電流は低い.
$$J_s = \int_S j_c(\vec{r}) d\vec{r}$$

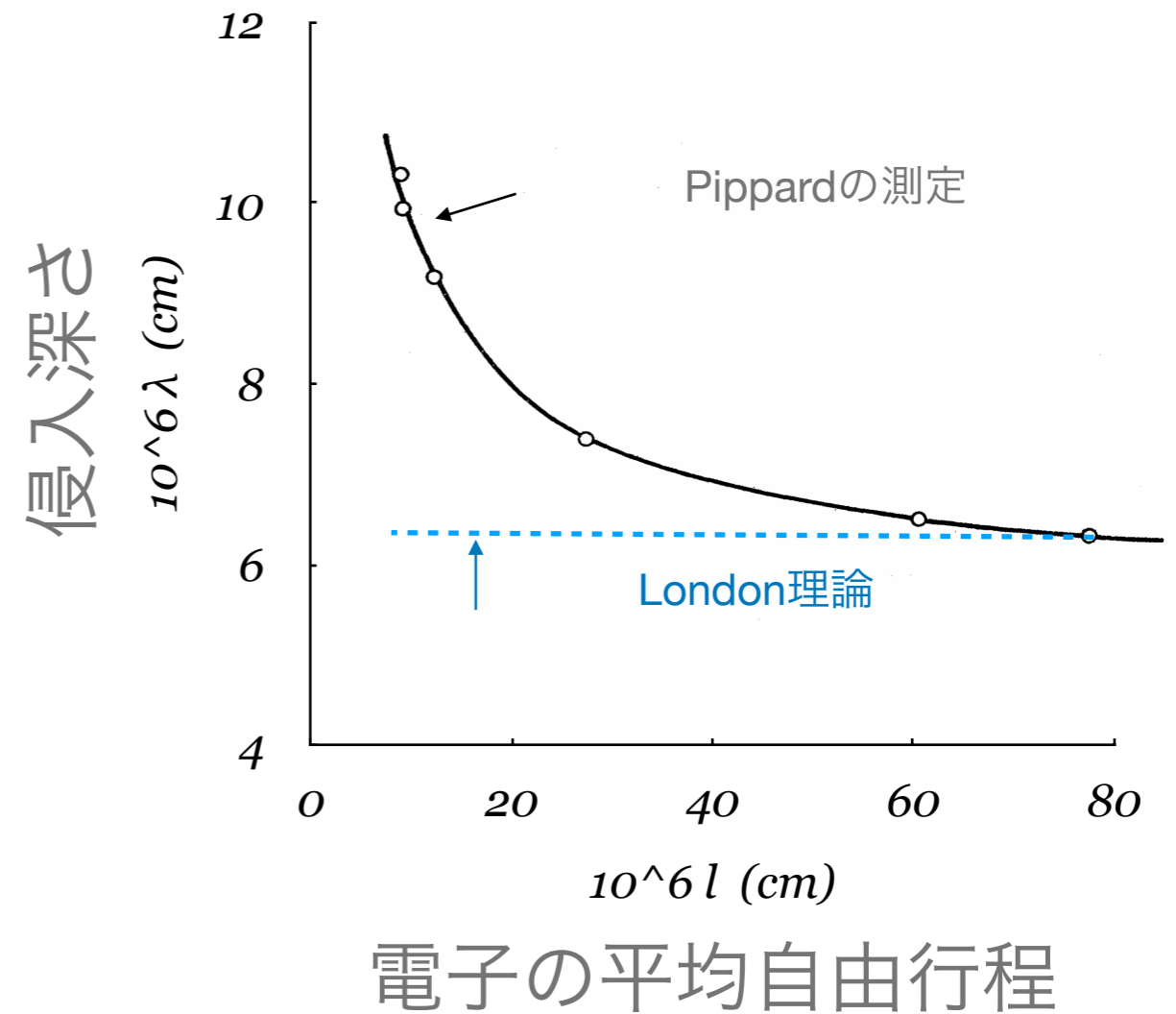
Pippard方程式

Pippard方程式

- Pippardが電子の平均自由行程を変化させると、侵入深さ λ_L がある濃度から増大することを発見
- London理論
 - 超伝導電子密度のみに依存
 - 電子の平均自由行程には依存しない

$$\lambda_L \propto \sqrt{1/n_s}$$
$$n_s = \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^4$$

↑



A. B. Pippard and W. L. Bragg, Proc. of the Roy. Soc. of Lond. Ser. A. Math. and Phys. Scienc. 216, 547 (1953).

Pippardの実験条件ではほぼ一定

Pippard方程式

- 超伝導電子が ξ_0 の範囲のベクトルポテンシャルの影響を受けるとして、ロンドン方程式を書き換えた。

$$\vec{j}_s(\vec{r}, t) = -\frac{1}{\Lambda} \vec{A}(\vec{r}, t)$$



$$\vec{j}_s(\vec{r}) = -\frac{3}{4\pi\xi_0\Lambda} \int \frac{\vec{\rho}(\vec{\rho} \cdot \vec{A}(\vec{r}'))}{\rho^4} \exp\left(-\frac{\rho}{\xi_0}\right) d^3\vec{r}'$$

$$\vec{\rho} = \vec{r}' - \vec{r}$$

ξ_0 : コヒーレンス長

電子が広がりを持っている。

Pippard方程式

- 不純物がある場合

$$\frac{1}{\xi_0} \rightarrow \frac{1}{\xi} = \frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{\alpha l} \leftarrow$$

l : 平均自由行程
 α : ~ 1 の数因子

- Vector potential \mathbf{A} が ξ の範囲では一定とした場合のPippard 方程式

$$\vec{j}_s(\vec{r}) = -\frac{1}{\mu_0 \lambda^2} \vec{A}(\vec{r})$$

$$\lambda \equiv \lambda_L \sqrt{\frac{\xi_0}{\xi}}$$

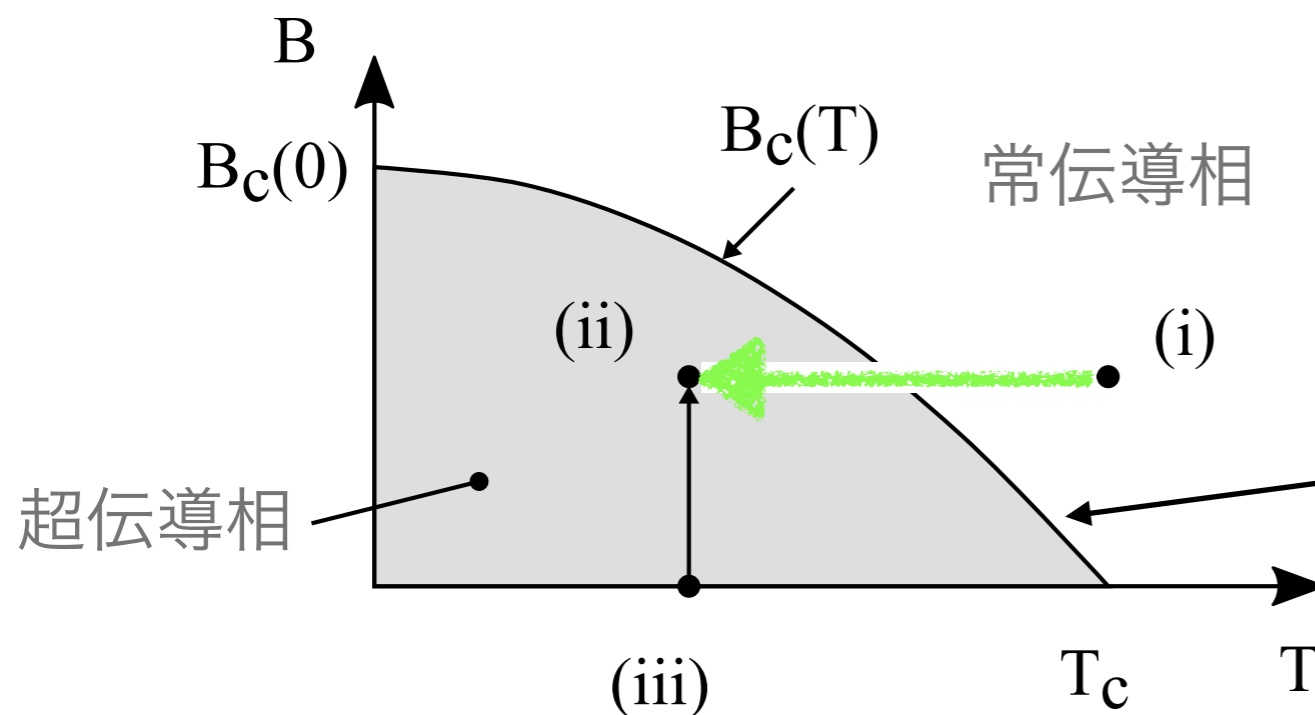
$$= \lambda_L \sqrt{1 + \frac{\xi_0}{\alpha l}}$$

l が短くなると λ は増える
実験結果をよく説明している

超伝導の熱力学

熱力学: 相

- 相: 互いに明確に区別できる巨視的な状態
 - 一組の状態変数で一義的に決定される
 - * 水の場合: 1気圧で0度以下に冷やすと液相(液体)→固相(固体)に変化
 - * 超伝導体の場合: 臨界磁場以下で高温(i)から臨界温度以下(ii)に冷やすと常伝導相から超伝導相に変化



臨界磁場のパラボリック則

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$$

熱力学エネルギー I

Helmholtz自由エネルギー

$$F = U - TS$$

$$dF = dU - TdS$$

$$= \delta Q + \delta W - SdT - TdS$$

$$= \delta W - SdT$$

磁場による仕事

$$\delta W = \mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{M}$$

$$dF = \mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{M} - SdT$$

Gibbs自由エネルギー

$$G = F - \mu_0 \vec{H} \cdot M$$

$$dG = -\mu_0 \vec{M} \cdot d\vec{H} - SdT$$

熱力学エネルギー II

Gibbs 自由エネルギー: 等温過程の時

$$dG = -\mu_0 \vec{M} \cdot d\vec{H}$$

常伝導体

$$G_n(H) = G_n(0)$$

超伝導体

$$\vec{M} = -\vec{H} \quad \text{より,}$$

$$dG_s = \mu_0 M(H) dH = \frac{\mu_0}{2} d(H^2)$$



$$G_s(H) = G_s(0) + \frac{\mu_0}{2} H^2$$

熱力学エネルギー III

Gibbs自由エネルギーの超伝導体と常伝導体の関係

C. Kittel, Introduction to solid state physics (J.Wil. & Sons, Inc)

$$G_n = G_s(H_c)$$

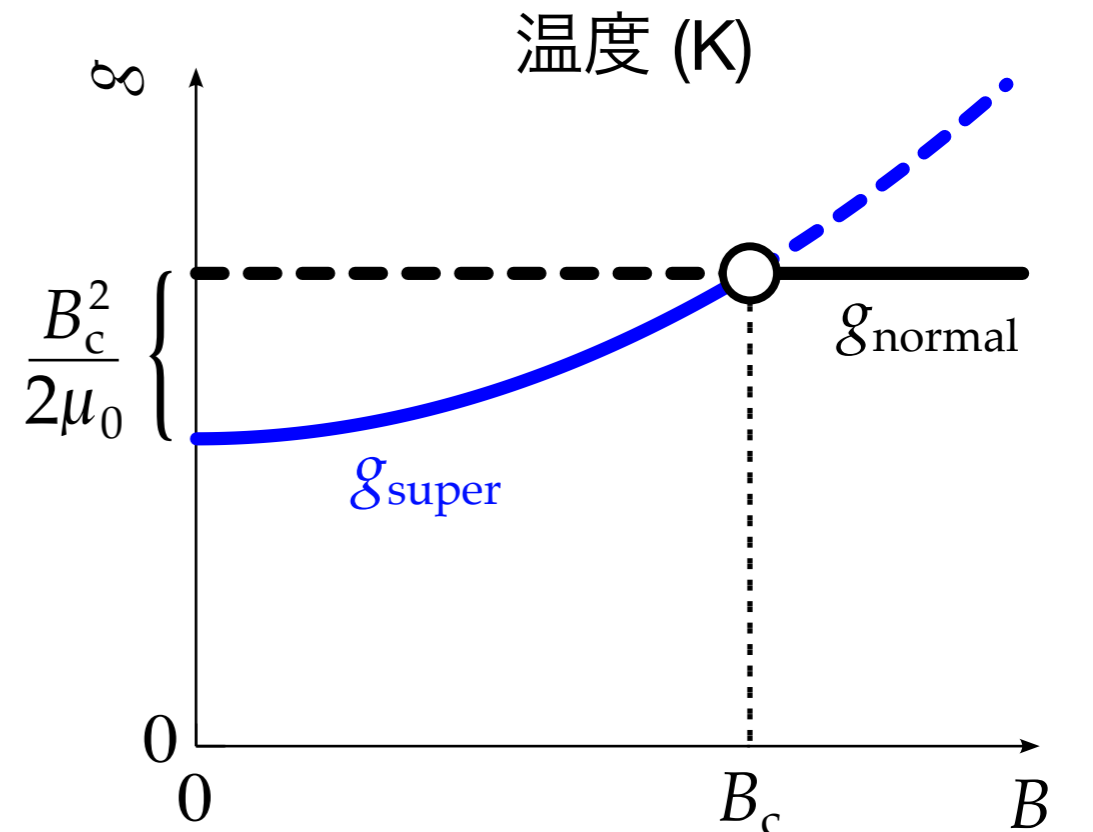
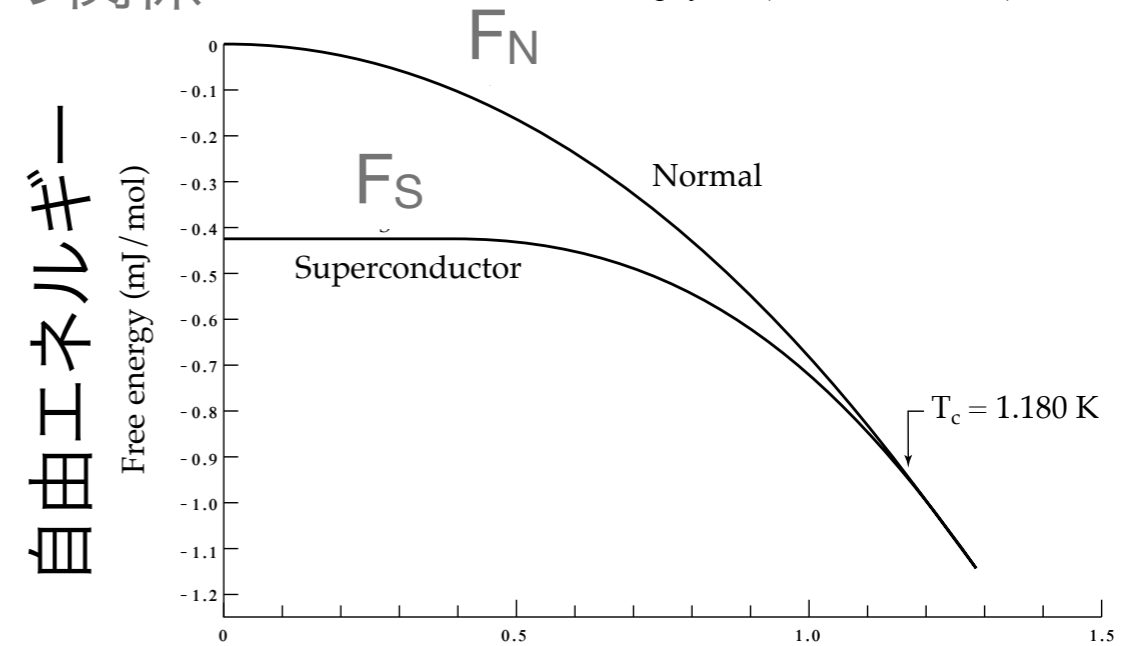


$$\frac{\mu_0}{2} H_c^2 = G_n - G_s(0)$$

凝縮エネルギー

超伝導相では
マイスナー効果により磁場が排除された分だけ
エネルギーは低い

自由エネルギーが低い相が発現する
(右図実線)



比熱のとび

$$\frac{\mu_0}{2} H_c^2 = G_n - G_s(0)$$

↓ Tの関数であることを示す.

$$\frac{\mu_0}{2} H_c^2(T) = G_n(T) - G_s(0, T)$$

↓ Tで微分

$$-\left(\frac{\partial g_s}{\partial T}\right) = -\left(\frac{\partial g_n}{\partial T}\right) + \frac{\mu_0}{2} \frac{dH_c^2(T)}{dT}$$

$$S_{\text{sup}} - S_{\text{norm}} = \mu_0 H_c(T) \frac{dH_c(T)}{dT}$$

↑
↑
エントロピー

比熱のとび II

臨界磁場のパラボリック則を代入

$$S_{\text{sup}} - S_{\text{norm}} = -\frac{2\mu_0 H_c^2(0)}{T_c} \left(\frac{T}{T_c}\right) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right]$$

比熱は $C_V = T \frac{\partial S}{\partial T}$ なので

$$C_V^{\text{sup}}(T) - C_V^{\text{norm}}(T) = \mu_0 T \left[\left(\frac{dH_c(T)}{dT}\right)^2 + H_c(T) \frac{d^2 H_c(T)}{dT^2} \right]$$

が得られる.

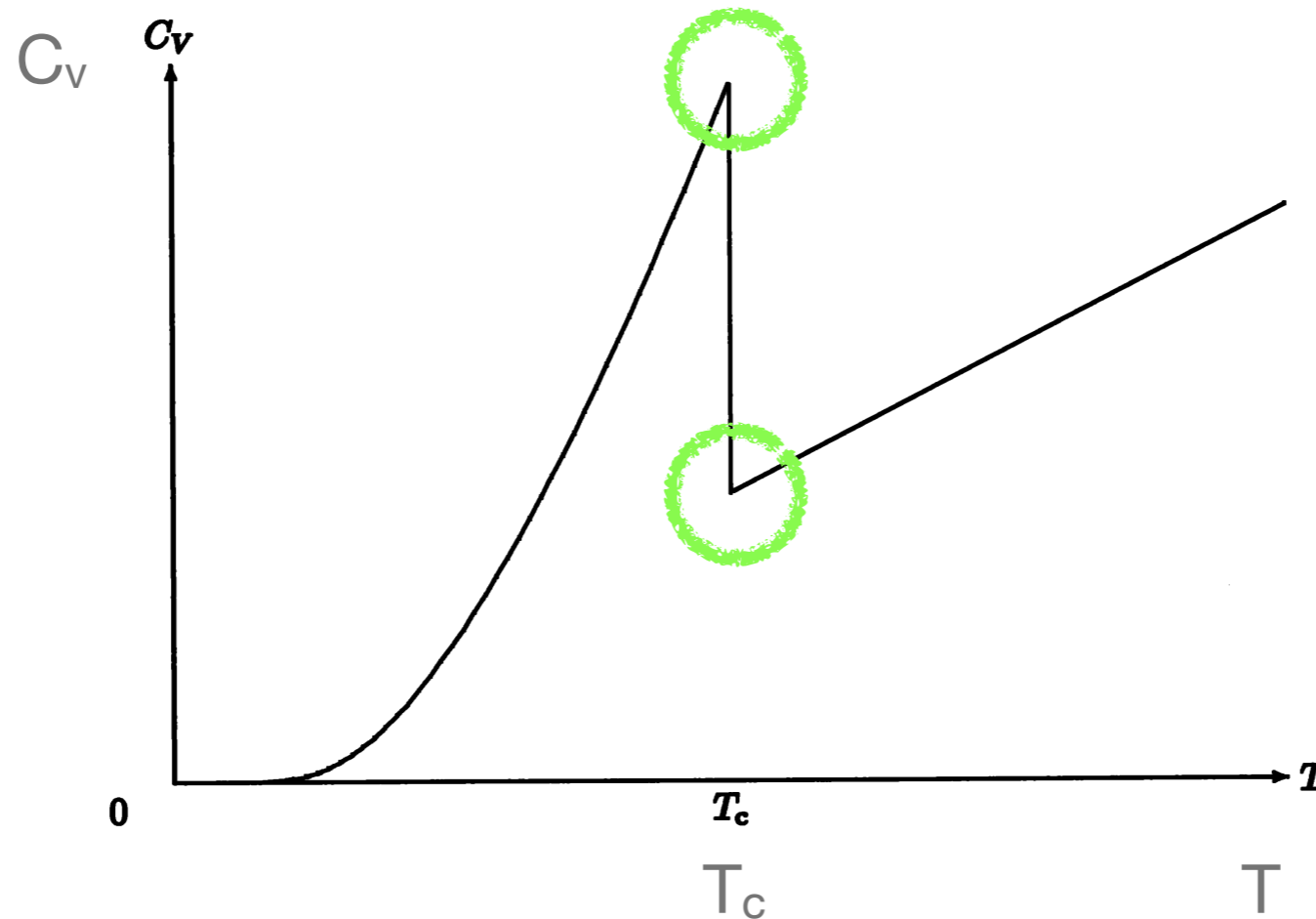
$$C_V^{\text{sup}}(T_c) - C_V^{\text{norm}}(T_c) \equiv \Delta C_V(T_c) = 4\mu_0 \frac{H_c^2(0)}{T_c}$$

Rutgersの関係式

比熱のとび III

$$C_V^{\text{sup}}(T_c) - C_V^{\text{norm}}(T_c) \equiv \Delta C_V(T_c) = 4\mu_0 \frac{H_c^2(0)}{T_c}$$

Rutgersの関係式



引用: 丹羽雅昭, 超伝導の基礎, 東京電機大学出版

常伝導相



超伝導相

比熱が不連続に

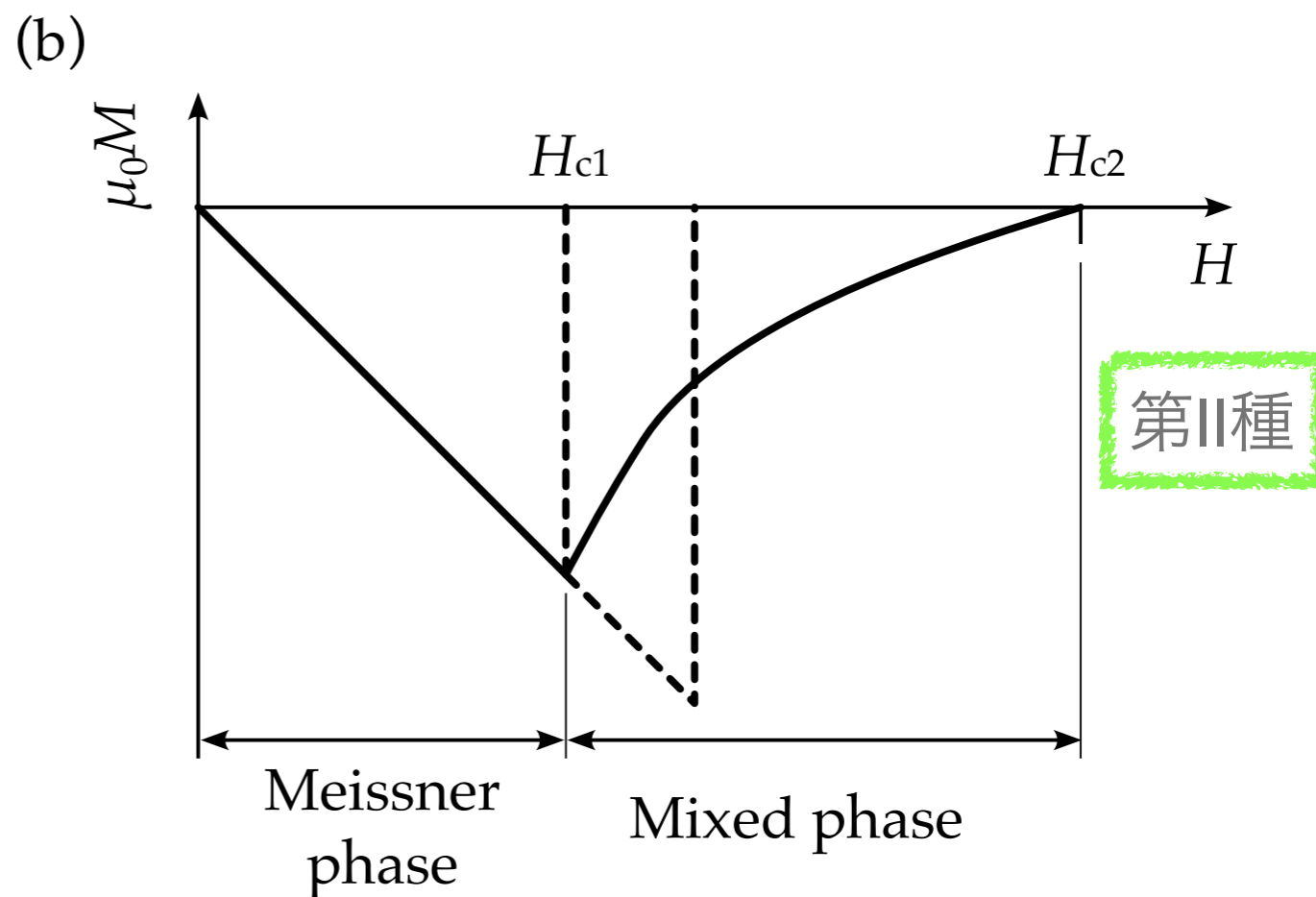
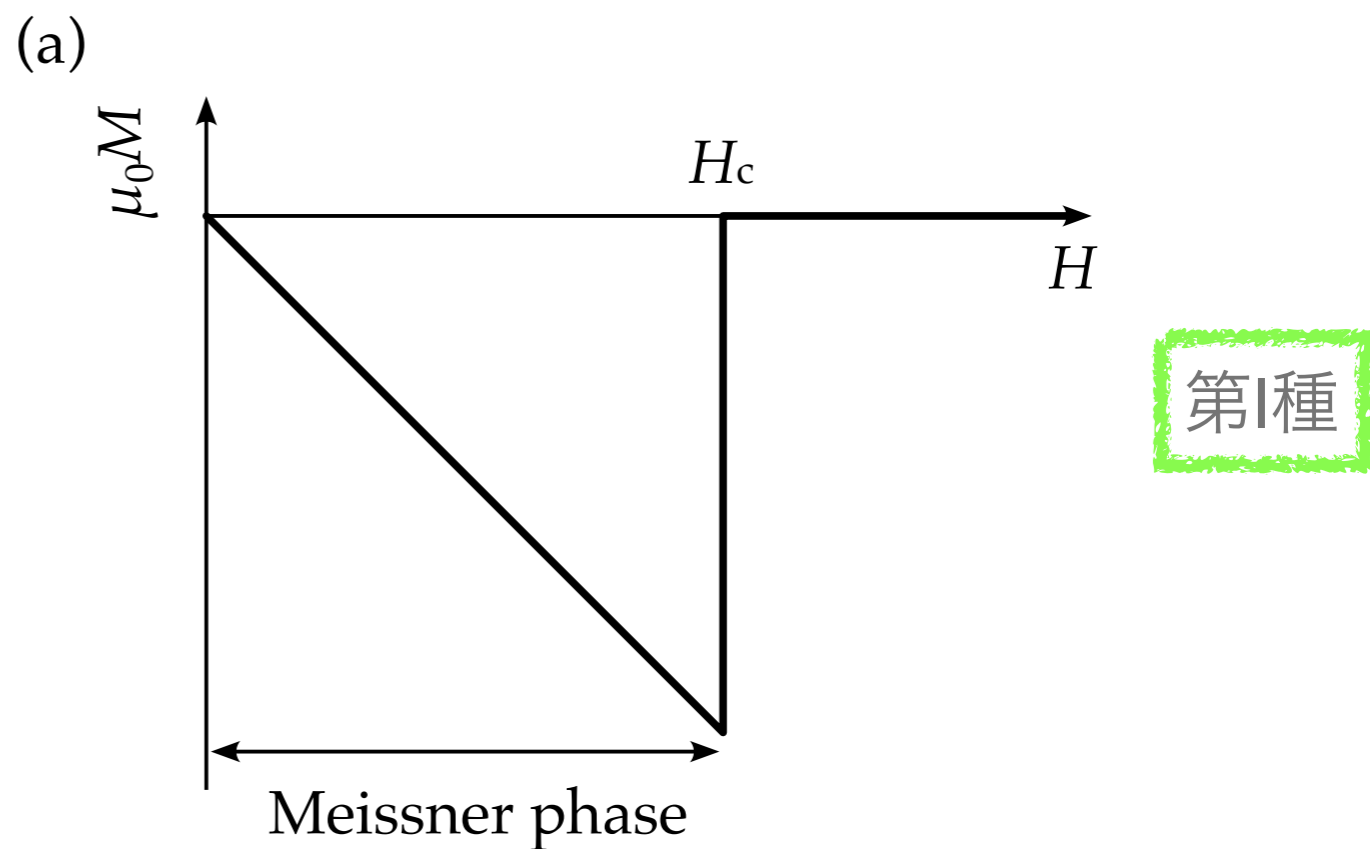
第II種超伝導体

- 第I種

- 臨界磁場, 電流が低い.
 - * 磁石の電線としては実用的ではない.
- 鉛, 水銀 等の純金属

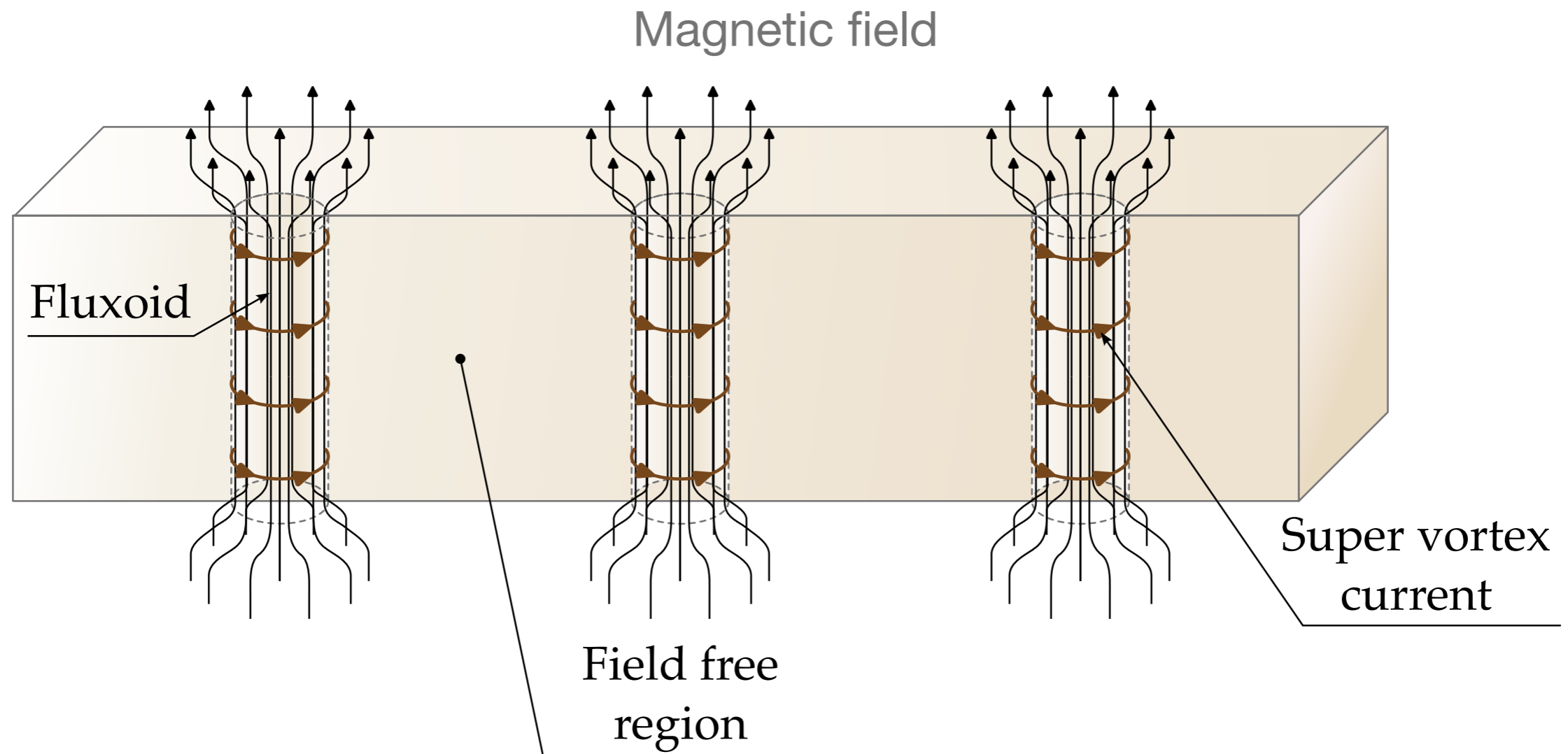
- 第II種

- 高い臨界磁場
 - * $0 < H < H_{c1}$: 完全遮蔽
 - * $H_{c1} < H < H_{c2}$: 混合状態
- 高磁場磁石に適用可能
- NbTi, Nb₃Sn, ニオブ 等



第II種超伝導体における混合状態

- 局所的に磁場の侵入を許す.
- フラクソイドが形成される.



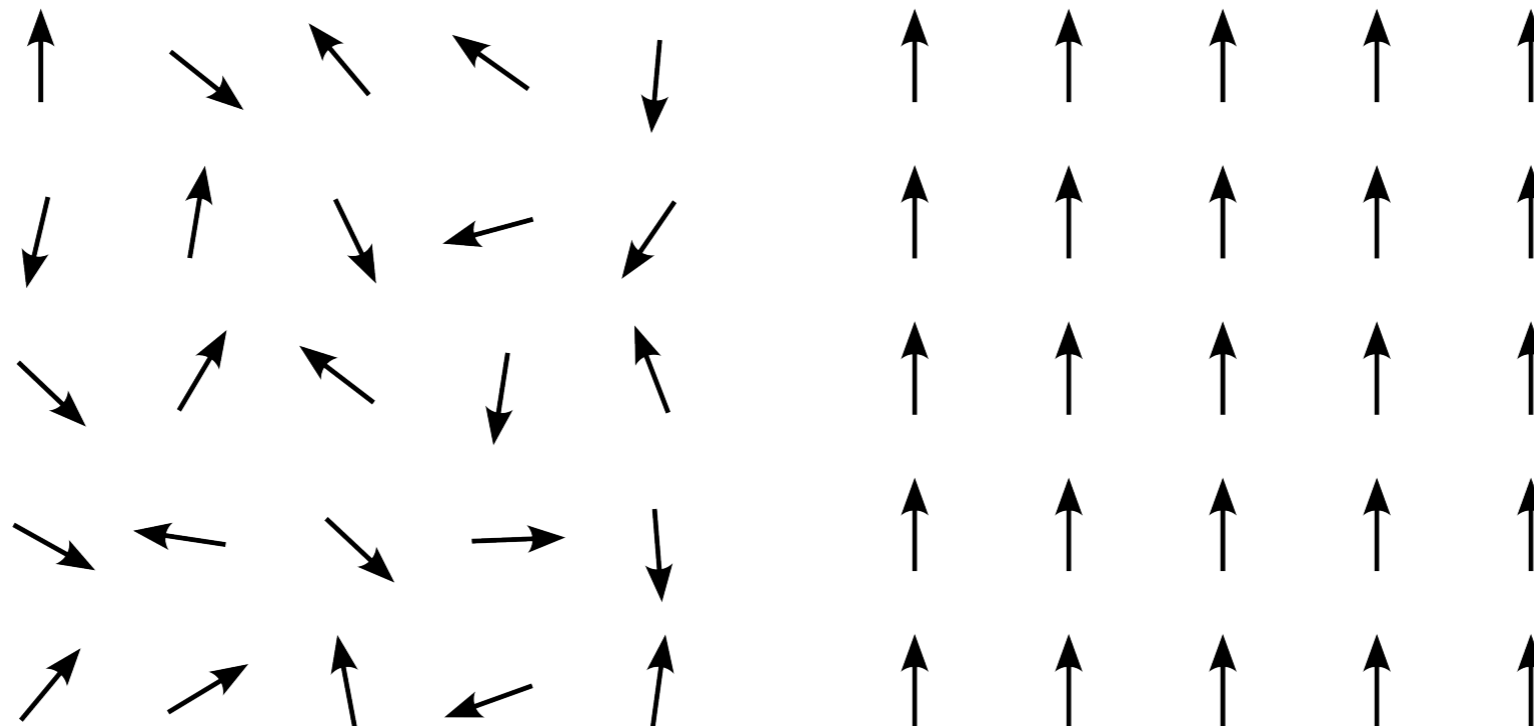
(詳細は鈴木氏による次の講義「超伝導磁石の基礎」を参照)

Ginzburg Landau理論

Ginzburg Landau 理論 I

- 秩序パラメーター: 強磁性体の場合は磁化 M となる.

強磁性体スピンの向き



秩序が無い : $M=0$

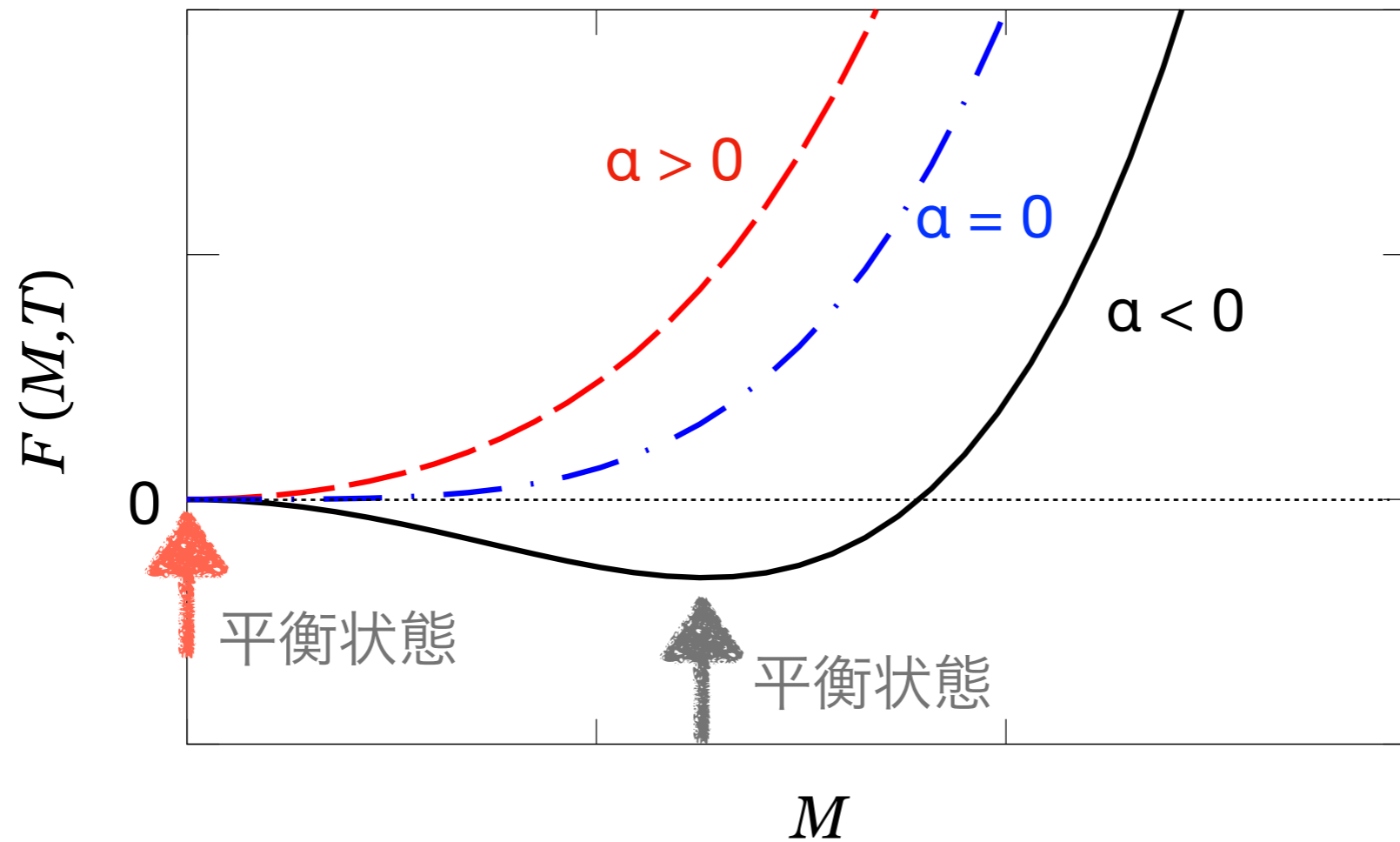
$T > T_c$

秩序が有る : $M \neq 0$: 対称性の破れ

$T = 0$

自由エネルギー :
$$F(M, T) = F(0, T) + \alpha M^2 + \frac{\beta}{2} M^4$$

Ginzburg Landau 理論 II



$$F(M, T) = F(0, T) + \alpha M^2 + \frac{\beta}{2} M^4$$

↓ $\alpha \rightarrow \alpha(T - T_c)$

$$F(M, T) = F(0, T) + \alpha \epsilon M^2 + \frac{\beta}{2} M^4$$

$$\epsilon = (T - T_c) / T_c$$

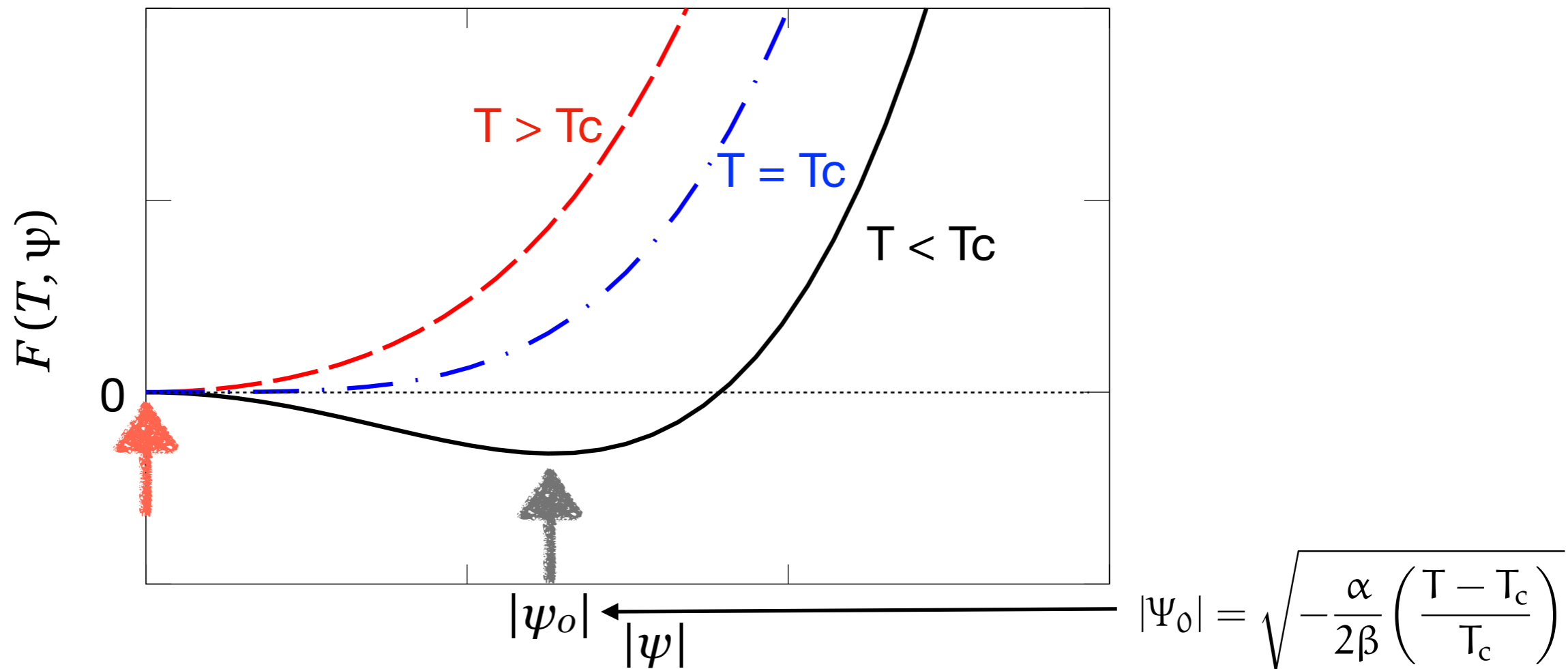
Ginzburg Landau 理論 II

- Ginzburg-Landau理論

- 超伝導の秩序パラメーターを波動関数(疑似波動関数)とした。

$$F_s = F_n + \alpha\epsilon|\Psi|^2 + \beta|\Psi|^4$$

$$\epsilon = (T - T_c)/T_c$$



Ginzburg Landau 理論 III

- GL展開：運動エネルギーの項と磁場エネルギーの項を付け加える

$$f_s = f_n + \alpha \epsilon |\Psi(\vec{r})|^2 + \beta |\Psi(\vec{r})|^4$$
$$+ \frac{1}{2m^*} \left| \left(-i\hbar \vec{\nabla} - e^* \vec{A}(\vec{r}) \right) \Psi(\vec{r}) \right|^2 + \frac{1}{2\mu_0} \left| \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}) \right|^2$$

運動エネルギー 磁場エネルギー

- GL展開の空間積分し, 自由エネルギーの最小値を求めるため, 変分をとる

$$\delta F_s = \int_V \left[\alpha \epsilon \delta |\Psi|^2 + \beta \delta |\Psi|^4 \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2m^*} \delta \left| \left(-i\hbar \vec{\nabla} - e^* \vec{A} \right) \Psi \right|^2 + \frac{\delta |\vec{\nabla} \times \vec{A}|^2}{2\mu_0} \right] d\vec{r} = 0$$

Ginzburg Landau 理論 IV

- 変分法によって得られる方程式：

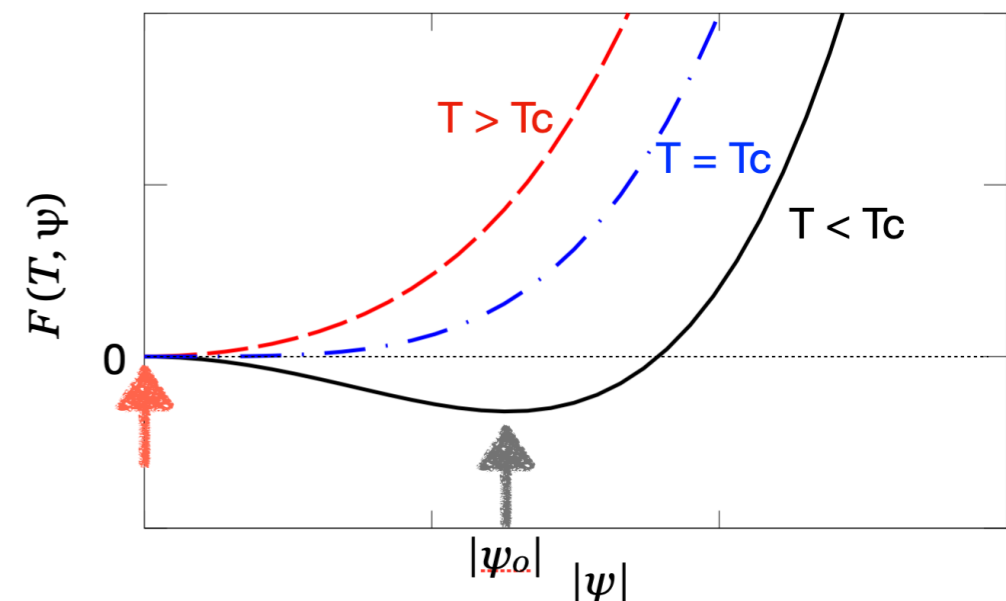
Ginzburg-Landau方程式

$$\frac{1}{2m^*} \left(-i\hbar \vec{\nabla} - e^* \vec{A}(\vec{r}) \right)^2 \Psi(\vec{r}) + 2\beta \Psi(\vec{r}) |\Psi(\vec{r})|^2 \Psi(\vec{r}) = -\alpha \epsilon \Psi(\vec{r})$$

$$\vec{j}_s(\vec{r}) = -i\hbar \frac{e^*}{2m^*} \left[\Psi^*(\vec{r}) (\vec{\nabla} \Psi(\vec{r})) - (\vec{\nabla} \Psi^*(\vec{r})) \Psi(\vec{r}) \right] - \frac{e^{*2}}{m^*} |\Psi(\vec{r})|^2 \vec{A}(\vec{r})$$

$$|\Psi_0| = \sqrt{-\frac{\alpha}{2\beta} \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)}$$

$$\vec{j}_s(\vec{r}) = \frac{e^{*2}}{m^*} \frac{\alpha}{2\beta} \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right) \vec{A}(\vec{r})$$



Ginzburg Landau 理論 V

▶ Pippard方程式から得られる式 $\vec{j}_s(\vec{r}) = -\frac{1}{\mu_0 \lambda^2} \vec{A}(\vec{r})$

▶ GL理論から得られる式 $\vec{j}_s(\vec{r}) = \frac{e^{*2}}{m^*} \frac{\alpha}{2\beta} \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right) \vec{A}(\vec{r})$

▶ 侵入深さ

$$\lambda(T) = \sqrt{\frac{2\beta m^*}{\alpha e^{*2} \mu_0} \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right)^{1/2}}$$

侵入深さは温度の関数

T_c で発散

Ginzburg Landau 理論 VI

▶ 秩序パラメーターの書換え:

$$\begin{aligned}\Psi(\vec{r}) &= |\Psi(\vec{r})| \exp(i\varphi(\vec{r})), \\ \Psi^*(\vec{r}) &= |\Psi(\vec{r})| \exp(-i\varphi(\vec{r})),\end{aligned}$$

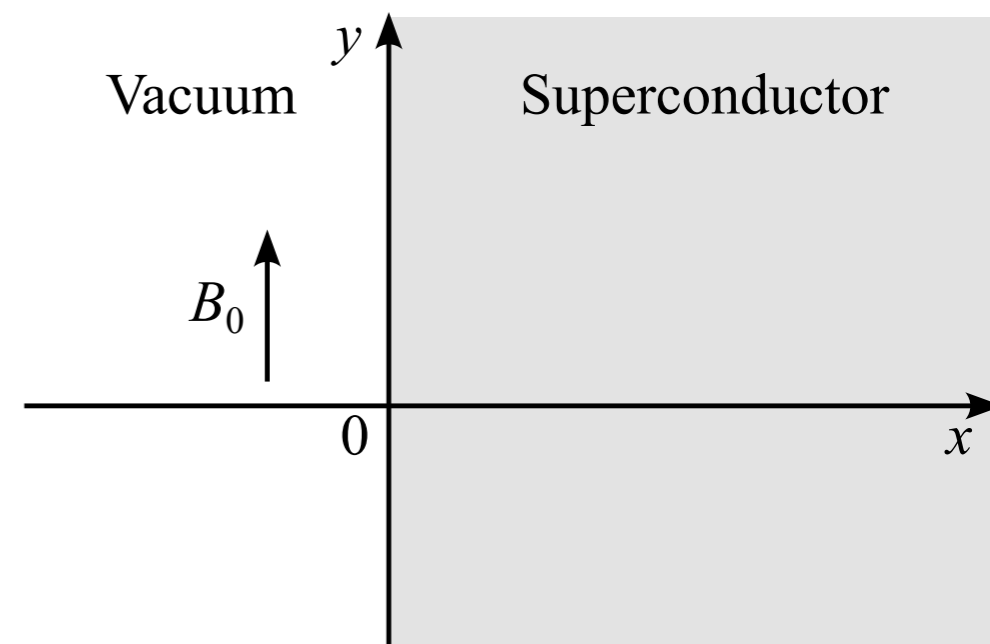
▶ 1次元のGL方程式:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + \alpha \epsilon \Psi(x) + 2\beta \Psi^3(x) = 0$$

$$\Psi(x) = |\Psi(x)| \quad \text{とした (位相の項を無視)}$$

▶ 規格化秩序パラメーターの導入

$$\Psi'(x) = \frac{\Psi(x)}{\Psi_0} = \sqrt{\frac{2\beta}{\alpha(-\epsilon)}} \Psi(x)$$



Ginzburg Landau 理論 VII

▶ 1次元のGL方程式 (規格化秩序パラメーター):

$$\frac{d^2\Psi'(x)}{dx^2} = \frac{1}{\xi^2(T)} (\Psi'^3(x) - \Psi'(x))$$

$$\xi(T) \equiv \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m^*\alpha(-\epsilon)}} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m^*\alpha}} \left(\frac{T_c}{T_c - T}\right)^{1/2}$$

▶ 境界条件:

$$\begin{cases} x \rightarrow \infty, \\ d\Psi'/dx = 0, \\ \Psi' = 1 \end{cases}, \quad \begin{cases} x = 0, \\ \Psi' = 0 \end{cases}$$

▶ 解 (規格化秩序パラメーター): $\Psi'(x) = \tanh\left(\frac{x}{\sqrt{2}\xi(T)}\right)$

▶ 解: $\Psi(x) = \Psi_0\Psi'(x) = \sqrt{\frac{\alpha(-\epsilon)}{2\beta}} \tanh\left(\frac{x}{\sqrt{2}\xi(T)}\right)$

Ginzburg Landau 理論 VIII

▶ GLパラメーター

$$\kappa = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} = \frac{m^*}{e^* \hbar} \left(\frac{2\beta}{\mu_0} \right)^{1/2}$$

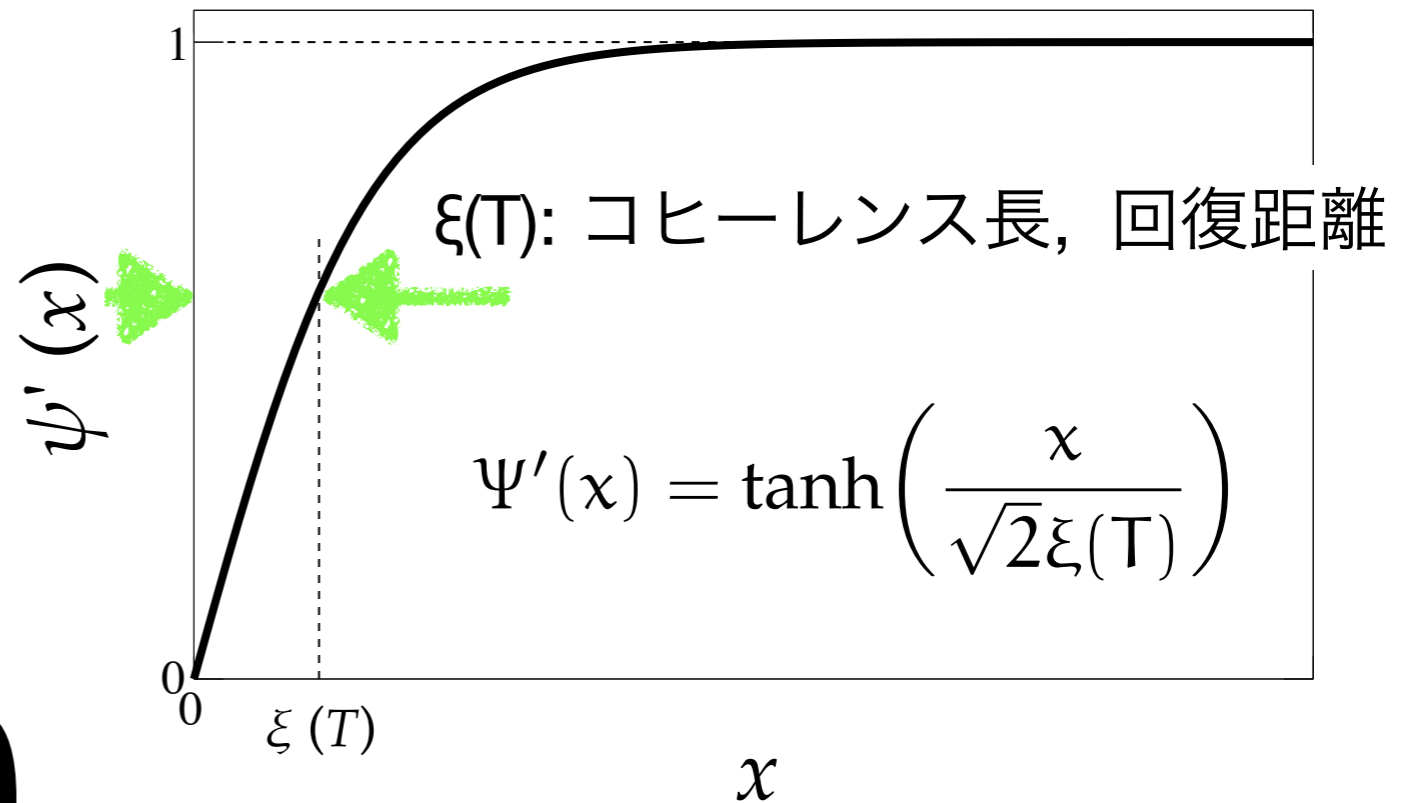
▶ ロンドン方程式

$$\vec{j}_s(\vec{r}) = -\frac{n_s e^{*2}}{m^*} \vec{A}(\vec{r})$$

▶ GL方程式

$$\vec{\nabla}\Psi = \vec{\nabla}\Psi^* = 0, \quad \text{for } x \gg \xi(T)$$

$$\vec{j}_s(\vec{r}) = -\frac{e^{*2}}{m^*} |\Psi(\vec{r})|^2 \vec{A}(\vec{r})$$



$$\left. \begin{array}{l} -\frac{e^{*2}}{m^*} n_s \vec{A}(\vec{r}) = -\frac{e^{*2}}{m^*} |\Psi(\vec{r})|^2 \vec{A}(\vec{r}) \end{array} \right\} \text{秩序パラメーター, } \psi(r) \text{ は電子の数密度を表す.}$$