

# 超伝導体の熱力学的性質への Non magnetic localized State の影響

高 中 健 二 (東教大理・物)  
長 島 富 太 郎 (      "      )

(3月22日受理)

純粋な超伝導体に局在電子(以下d電子とよぶ)を持つた non-magnetic な不純物を入れると、伝導電子の共鳴散乱のために遷移温度が下がることを、Zuckermann は示した。<sup>1)</sup> 彼は、d電子間のクーロン相互作用の超伝導への影響は考慮に入れなかつたが、その後、その遷移温度におよぼす影響が、2, 3の人によつて計算され、<sup>2-4)</sup> 実験との比較もなされている。<sup>3)</sup> しかし、まだ、超伝導体のいろいろな性質についての計算は、なされていない。ここでは、まず最初の試みとして、\*、上のような超伝導体の熱力学的性質、とくに  $T \sim 0$  での比熱と  $T_c$  における比熱のとび、又上記の温度領域における臨界磁場を求める。

以下、§1で order parameter  $\Delta$  と renormalization factor  $Z$  を決める self-consistent な式を作り、§2で熱力学的性質を調べる。

## §1 Self-consistent equations

系の Hamiltonian は次のものである。

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{j, \sigma} E b_{j\sigma}^{\dagger} b_{j\sigma} + U \sum_j b_{j\uparrow}^{\dagger} b_{j\downarrow}^{\dagger} b_{j\downarrow} b_{j\uparrow} \\ + \sum_{\mathbf{k}, j, \sigma} [V_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} b_{j\sigma} + \text{C.C.}] - g \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \quad (1.1)$$

\*最近 Zuckermann 達から  $T \sim T_c$  での同種の計算結果についての letter の preprint が筆者らのところに送られてきたので、最後にそれについてもふれることにする。<sup>5)</sup>

高中・長島

$C_{k\sigma}, C_{k\sigma}^+$  は momentum  $k$ , spin  $\sigma$  の S 電子の annihilation, creation operator であり、 $b_{\sigma}, b_{\sigma}^+$  は d 電子のそれである。

Nambu formalism で S 電子に対する thermal green 関数を作る。  
green 関数の定義は

$$g_S(k, k'; t_1, t_2) = -\text{Tr} e^{\frac{\Omega - \mathcal{M}}{\kappa T}} T(\psi_k(t_1) \psi_{k'}^+(t_2))$$

$$\psi_k(t) = \begin{pmatrix} C_{k\uparrow}(t) \\ C_{-k\downarrow}^+(t) \end{pmatrix} \quad \psi_k^+ = (C_{k\uparrow}^+(t), C_{-k\downarrow}(t))$$

であつて、 $\Omega$  は熱力学ポテンシャル、 $\mathcal{M} = H - \mu N$  で  $\mu, N$  は chemical ポテンシャル、全粒子数である。又  $T$  は imaginary time ordering operator である。以後 Boltzman 定数  $\kappa = 1$  とする。 $g_S$  の運動方程式を作り、impurity の位置について平均すると  $g_S(k, k', t_1, t_2) = \delta_{kk'} g_S(k, t_1, t_2)$  となりそのフーリエ成分を求めると

$$g_S(k, i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \epsilon_k \tau_3 - \Sigma_S}$$

となる。 $\omega_n = (2n+1)\pi T$  で、 $\Sigma_S$  は S 電子の self-energy part である。  
d 電子に対しても同様にして

$$g_d(\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \bar{E} \tau_3 - \Sigma_d}$$

である。 $\Sigma_d$  は d 電子の self energy part である。この  $\Sigma_S, \Sigma_d$  は次の式で与えられるものをとる。

$$\Sigma_S = N_0 |V_k|^2 \tau_3 g_d \tau_3 + g^T \sum_{\omega_n, k'} [\tau_3 g_S(k', \omega_n') \tau_3]_{0D} \quad (1.3)$$

$$\Sigma_d = \sum_{k'} |V_{k'}|^2 \tau_3 g_S(k', \omega_n') \tau_3 - U T \sum_{\omega_n'} [\tau_3 g_d(\omega_n') \tau_3]_{0D}$$

$_{0D}$  はマトリックスの off diagonal part を意味し、 $\tau_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ ,  $N_i$  は単位体積中の不純物の数である。 $\bar{E}$  は Hartree-Fock 近似で計算した d 電

子の energy

$$\bar{E}_\sigma = E + U \langle n_{d-\sigma} \rangle$$

であつて、 $\Sigma_d$  の diagonal part の一部をくりこんだ。nonmagnetic な場合だけを考えるので  $\bar{E}_\uparrow = \bar{E}_\downarrow = \bar{E}$  とする。

$\Sigma_s, \Sigma_d$  を次のように仮定する。

$$\Sigma_s = (1 - Z_s(\omega_n)) i\omega_n - Z_s(\omega_n) \Delta_s(\omega_n) \tau_1 \quad (1.4)$$

$$\Sigma_d = (1 - Z_d(\omega_n)) i\omega_n - Z_d(\omega_n) \Delta_d(\omega_n) \tau_1$$

(1.2) (1.4) を (1.3) に代入すれば  $Z_s, Z_d, \Delta_s, \Delta_d$  に対する方程式が得られる。

$$Z_s = 1 + N_i V^2 \frac{Z_d}{A_n}$$

$$Z_d = 1 + \frac{1}{\sqrt{\omega_n^2 + \Delta_s^2(\omega_n)}}$$

$$Z_s \Delta_s = N_i V^2 \frac{Z_d \Delta_d}{A_n} + \pi N(0) \frac{\varphi T \Sigma}{\omega_n'} \frac{\Delta_s(\omega_n')}{\sqrt{\omega_n'^2 + \Delta_s^2(\omega_n')}}}$$

$$Z_d \Delta_d = \frac{\Gamma \Delta_s}{\sqrt{\omega_n^2 + \Delta_s^2}} - U T \frac{\Sigma}{\omega_n'} \frac{Z_d(\omega_n') \Delta(\omega_n')}{A_n'}$$

ここで  $A_n = Z_d(\omega_n') (\omega_n^2 + \Delta_d^2(\omega_n) + \bar{E}^2)$ ,  $V^2$  は  $V_k^2$  の  $k$  の方向に関して平均したもので、簡単のため  $k$  依存性を落した。  $\Gamma = \pi N(0) V^2$  は  $d$ -level の巾であり、  $N(0)$  は  $S$  電子の Fermi 面での状態密度である。

## § 2 熱力学的性質

熱力学的性質をみるため熱力学的ポテンシャルを計算する。超伝導状態 - normal 状態の差を直接に作りだすものは  $S$  電子間の pairing interaction だけであるから、熱力学ポテンシャル  $\Omega$  を pairing interaction  $\varphi$  で微分して成立する関係式を使う。<sup>6)</sup>

高中・長島

$$\frac{\partial (\rho_S - \rho_N)}{\partial g} = - \left| T \sum_{\omega_n} \int g_{12}^S(\omega_n p) d^3 p \right|^2 \quad (2.1)$$

s, n は超伝導状態、normal 状態を表わし、 $g_{12}^S$  は S 電子 green 関数の(1.2)成分である。(1-2), (1-4)を使えば

$$T \sum_{\omega_n} \int g_{12}^S(\omega_n p) d^3 p = \pi N(0) T \sum_{\omega_n} \frac{\Delta_S}{\sqrt{\omega_n^2 + \Delta_S^2}}$$

となる。

(2.1)の左辺 ( $\rho_S - \rho_N$ ) は  $(\mu_S - \mu_N) / \mu_N$  を無視した近似で  $(F_S - F_N)$  としてよい。<sup>7)</sup>

ここで、次の量を導入する。

$$\delta_S = \pi N(0) g T \sum_{\omega_n} \frac{\Delta_S(\omega_n)}{\omega_n \sqrt{\omega_n^2 + \Delta_S^2(\omega_n)}} \quad (2.2)$$

$$\delta_d = -U T \sum_{\omega_n} \frac{Z_d(\omega_n) \Delta_d(\omega_n)}{A(\omega_n)} \quad (2.3)$$

そうすると、(2.1)は

$$F_S - F_N = \int_0^{\delta_S} \delta_S^2 \frac{d}{d\delta_S} \left( \frac{1}{g} \right) d\delta_S \quad (2.1)'$$

とかける。

一方(2.2), (2.3), (1.5)を使うと  $\Delta_S(\omega_n)$ ,  $\Delta_d(\omega_n)$  は次の様に書ける。

$$\Delta_S(\omega_n) = \delta_S - \frac{N_i V^2}{A(\omega_n)} (\delta_S - \delta_d) \quad (2.4)$$

$$\Delta_d(\omega_n) = \delta_d + \frac{\Gamma}{\sqrt{\omega_n^2 + \Delta_S^2(\omega_n)}} \cdot \frac{\delta_S - \delta_d}{Z_d(\omega_n)} \quad (2.5)$$

不純物の濃度は小さいとして  $N_i$  の高次の項は無視した。以下  $T \sim 0$  と  $T \sim T_c$  と分けて考える。

1)  $T \sim 0$

$\Gamma \gg \delta_S, \delta_d \gg \pi T$  であるから (2.2) の分母にある  $A_S(\omega_n)$  の  $\omega_n$  依存性を無視すると、(2.2) と (2.4) とから

$$\delta_S = \pi N(0) g T \sum_{\omega_n} \frac{1}{\sqrt{\omega_n^2 + \delta^2}} \left( \delta_S - \frac{N_i V^2}{A(\omega_n)} (\delta_S - \delta_d) \right) \quad (2.6)$$

となる。ここで  $\delta$  は

$$\delta = \delta_S - \frac{N_i V^2}{\Gamma^2 + \bar{E}^2} (\delta_S - \delta_d) = \delta_S - \frac{N_i \rho_d}{N(0)} (\delta_S - \delta_d) \quad (2.7)$$

である。 $\rho_d = \frac{\Gamma}{\pi(\Gamma^2 + \bar{E}^2)}$  は Fermi 面での d 電子の状態密度である。

(2.3), (2.6), (2.7) は次のように書ける。

$$\delta_d = -t(\delta) \cdot \delta \quad (2.8)$$

$$\delta_S = \left( 1 + \frac{N_i \rho_d}{N(0)} (1 + t(\delta)) \right) \delta \quad (2.9)$$

$$1 = \pi N(0) g (P(\delta) - N_i V^2 (1 + t(\delta)) Q(\delta)) \quad (2.10)$$

ここで、

$$t(\delta) = \frac{U \Gamma Q(\delta)}{1 + U F}, \quad F = T \sum_{\omega_n} \frac{1}{A(\omega_n)} \quad (2.11)$$

$$P(\delta) = T \sum_{|\omega_n| < \omega_D} \frac{1}{\sqrt{\omega_n^2 + \delta^2}}, \quad Q(\delta) = T \sum_{\omega} \frac{1}{A(\omega) \sqrt{\omega^2 + \delta^2}}$$

と置いた。 $P(\delta)$  の  $\omega_n$  についての和は発散するから Debye 振動数  $\omega_D$  の cut-off を導入した。

$\Gamma \gg \delta, \pi T$  であるから、F. P. Q. は各々次のようになる。

$$F = \frac{1}{\pi \bar{E}} \tan^{-1} \frac{\bar{E}}{\Gamma}$$

$$P(\delta) = \frac{1}{\pi} \left( \ln \frac{2\omega_D}{\delta} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n K_0 \left( \frac{n\delta}{T} \right) \right) \quad (2.11')$$

高中・長島

$$Q(\delta) = \frac{1}{\pi(\Gamma^2 + \bar{E}^2)} \left( \ln \frac{2\sqrt{\Gamma^2 + \bar{E}^2}}{\delta} - \frac{\Gamma}{\bar{E}} \tan^{-1} \frac{\bar{E}}{\Gamma} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-)^n K_n \frac{n\delta}{T} \right)$$

$K_0(x)$  は 0 次の Bessel 関数である。

(2.10) は (2.11) を用いると

$$\delta(T) = \delta_0 - \left[ 1 - \frac{N_i \rho_d}{N(0)} \left( 1 + \frac{2U\Gamma Q_0}{1+UF} \right) \right] \sqrt{2\pi\delta_0 T} \left( 1 - \frac{T}{8\delta_0} \right) e^{-\frac{\delta_0}{T}} \quad (2.12)$$

$$\delta_0 = \delta_{00} \left[ 1 - \frac{N_i \rho_d}{N(0)} (1+t_0) \left( \ln \frac{2\sqrt{\Gamma^2 + \bar{E}^2}}{\delta_{00}} - \frac{\Gamma}{\bar{E}} \tan^{-1} \frac{\bar{E}}{\Gamma} \right) \right]$$

となる。 $t_0, Q_0, \delta_0$  は  $T=0$  における値であり、 $\delta_{00}$  は純粋超伝導体の  $T=0$  での gap,  $2\omega_D e^{-\frac{1}{N(0)g}}$  である。(2.12) から不純物があることにより order parameter は純粋な超伝導体のそれより小さくなっていることが判る。

(2.10) から  $1/g$  を作つて (2.1') に代入し、 $\delta_S$  から  $\delta$  に変数を変換して積分を行い、(2.12) を使えば

$$F_S - F_N = -(N(0) + N_i \rho_d) \left\{ \frac{\delta_0^2}{2} - \frac{(\pi T)^2}{3} + \sqrt{2\pi\delta_0^3 T} e^{-\frac{\delta_0}{T}} \left( \frac{T}{\delta_0} + \frac{N_i \rho_d}{N(0)} \left( 1 + \frac{2U\Gamma Q_0}{1+UF} \right) \left( 1 - \frac{T}{8\delta_0} \right) \right) \right\} \quad (2.13)$$

となる。右辺  $\{ \}$  の才 2 項は normal 状態からの寄与で、比熱の  $T$  linear の係数  $r$  が pure metal の係数  $r_0 = \frac{2\pi^2}{3} N(0)$  から  $r = r_0 \left( 1 + \frac{N_i \rho_d}{N(0)} \right)$  に変化していることを示している。

(2.13) の free energy より臨界磁場は

$$\frac{H_C^2}{8\pi} = (N(0) + N_i \rho_d) \left( \frac{\delta_0^2}{2} - \frac{(\pi T)^2}{3} \right) \quad (2.14)$$

比熱は

$$C_S = (N(0) + N_i \rho_d) \sqrt{\frac{2\pi\delta_0^5}{T^3}} e^{-\frac{\delta_0}{T}} \left\{ 1 + \frac{\delta_0}{T} \frac{N_i \rho_d}{N(0)} \left( 1 + \frac{2U\Gamma Q_0}{1+UF} \right) \left( 1 - \frac{T}{8\delta_0} \right) \right\} \quad (2.15)$$

超伝導体の熱力学的性質

と求められる。(2.14), (2.15)を純粋な超伝導体の臨界磁場、比熱と比較すると、状態密度は  $N(0) \rightarrow (N(0) + N_i \rho_d)$ , order parameter は  $\delta_{00} \rightarrow \delta_0$  と変化している。さらに (2.15) の  $\{ \}$  の才2項が才1項より大きくなり温度依存性が少し変化する。

2)  $T \sim T_C$

遷移温度の近傍では超伝導状態に特有な量  $A_S(\omega)$ ,  $A_D(\omega)$  したがって  $\delta_S, \delta_D$  は小さいので (2.4), (2.5) を  $\delta_S, \delta_D$  で展開することができる。 $\delta_S, \delta_D$  の3次の項まで求めると、

$$\delta_S = \pi N(0) \{ p' \delta_S - N_i V^2 Q' (\delta_S - \delta_D) + \frac{7\zeta(3)}{4\pi^3 T^2} \left[ -\frac{\delta_S^3}{2} + \frac{3N_i \rho_d}{2N(0)} \delta_S^2 (\delta_S - \delta_D) \right] \} \quad (2.4')$$

$$\delta_D = -U \left\{ \delta_D F + \Gamma Q' \delta_S - \frac{7\zeta(3) \Gamma \delta_S^3}{8\pi^3 T^2} \right\} \quad (2.5')$$

となり、これから  $\delta_D$  を消去して  $\delta_S$  に対する式を作ると

$$1 = \pi N(0) \left\{ p' - N_i V^2 Q' (1+t') + \frac{7\zeta(3) \delta_S^2}{4\pi^3 T^2} \left( -\frac{1}{2} + \frac{N_i \rho_d}{N(0)} (2t' + \frac{3}{2}) \right) \right\} \quad (2.16)$$

となる。 $p', Q', t'$  は (2.11) で  $\delta=0$  としたものである。 $\Gamma \gg \pi T$  では

$$Q' = \frac{1}{\pi(\Gamma^2 + \bar{E}^2)} \left\{ \ell n \frac{2r\sqrt{\Gamma^2 + \bar{E}^2}}{\pi T} - \frac{\Gamma}{\bar{E}} \tan^{-1} \frac{\bar{E}}{\Gamma} \right\}$$

である。

(2.16) で  $\delta_S=0$  とすれば遷移温度  $T_C$  が求められる。<sup>2,3)</sup>

$$\frac{T_{C0} - T_C}{T_{C0}} = \frac{N_i \Gamma Q'}{N(0)} (1+t') \quad (2.17)$$

$T_{C0}$  は純粋な超伝導体の遷移温度である。又 (2.16) から  $\delta_S$  は

$$\delta_S = \pi T_C \sqrt{\frac{8}{7\zeta(3)}} \left( 1 + \frac{N_i \rho_d}{N(0)} (1+t') \right) \sqrt{1 - \frac{T}{T_C}} \quad (2.18)$$

高中・長島

となる。(2.17)と(2.18)から  $T_C$  での order parameter の slope は純粹なときのそれ ( $T_{C0}$  で) と比べると、小さくなっていることが判る。

(2.16)から  $1/g$  を作り (2.1')に代入し、(2.18)を使えば

$$F_S - F_N = -\frac{4(\pi T_C)^2}{7\zeta(3)} (N(0) + N_i \rho_d) \left(1 + \frac{T}{T_C}\right)^2 = -\frac{H_C^2}{8\pi} \quad (2.19)$$

となつて、臨界磁場が求まる。又  $T_C$  での比熱のとびは

$$\Delta C = \frac{8\pi^2 T_C}{7\zeta(3)} (N(0) + N_i \rho_d) \quad (2.20)$$

すなわち

$$\frac{\Delta C}{rT} = 1.43$$

となつて、状態密度の変化を考慮に入れればBCSの関係がそのまま成立する。

Zuckermann 達の Letter には計算の詳細な点は書いてないけれども、 $\bar{E} = 0$  として、彼等の結果は我々の notation で臨界磁場が

$$\frac{H_C^2}{8\pi} = \frac{4(\pi T_C)^2}{7\zeta(3)} \left(1 + \frac{N_i \rho_d}{N(0)} \phi(T)\right) \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^2 \quad (2.21)$$

であり、比熱のとびは

$$\Delta C = \frac{8\pi^2 T_C}{7\zeta(3)} (N(0) + N_i \rho_d \phi(T)) \quad (2.22)$$

である。ここで

$$\phi(T) = 1 + \frac{U}{2\pi(1+U/\pi\Gamma)} \left\{ \ln \frac{\Gamma}{2\pi T} + r - 2 \right\} \quad (2.23)$$

である。しかし、彼等は (2.4') (2.5') を作る時  $\delta_s, \delta_d$  の3次までを正確に求めてないように思われる。

なお、物性研の大塚、青木両氏によれば、正しいのは我々の結果 (2.19) - (2.20) であるか、Zuckermann らの結果 (2.21) - (2.23) であるかを実験的



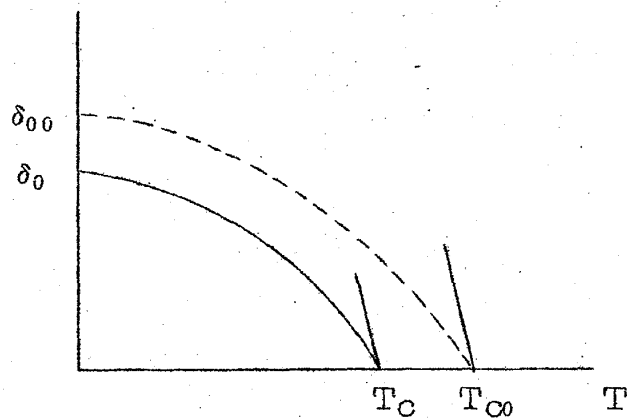
に確かめることは現在の実験精度では無理である、とのことである。

## § ま と め

純粋な超伝導体と比較すると

1)  $T \sim 0$  での free energy (2.13),  $T \sim T_c$  での臨界磁場 (2.19), 比熱 (2.20) から, S 電子の状態密度  $N(0)$  が不純物の存在により, effective に  $(N(0) + N_i \rho_d)$  と変化することが, 判る。これを考慮すれば, BCS の  $4C/T_c = 1.43$  は成立する。そして,  $T_c$  の近辺では, 臨界磁場, 比熱にクローン相互作用の効果はない。

2) (2.12), (2.18) とから order parameter は図のようになる。 $T \sim T_c$  での slope は純粋なときにくらべて小さくなる。実線は, 不純物を含む超伝導体の order parameter, 点線は純粋なときのそれである。



3)  $T \sim 0$  での比熱は,  $T \rightarrow 0$  とすれば (2.15) の  $\{ \}$  の才 2 項が才 1 項より大きくなり, 温度依存性が少し変化する。

この計算を始めるにあたって, いろいろと示唆を与えてくださった宗田敏夫先生と, たえず御教導くださった高野文彦先生に感謝します。また, 実験面から, いろいろと検討して下さった東京大学物性研究所の大塚泰一郎, 青木亮三両先生にも, 感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) M. J. Zuckermann, Phys. Rev. 140 (1965) A899
- 2) K. Takanaka, F. Takano, Prog. Theor. Phys. 36 (1966) 1080
- 3) C. F. Ratto, A. Blandin, Phys. Rev. (to be published)
- 4) T. Nagashima, T. Soda, Prog. Theor. Phys. 36 (1966) 1299

- 5) M. Kimi, M. J. Zuckermann (preprint)
- 6) A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov, I. E. Dzyaloshinski,  
Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics  
§36,1
- 7) T. Soda, Y. Wada, Prog. Theor. Phys. 36 (1966) 1111