

Jump of the specific heat at the transition
temperature in superconductors within
magnetic impurities with Kondo effect

名大理 市 ノ 瀬 慎 一

§ 1. Introduction

最近の Yamada-Yosida¹⁾, Wilson²⁾ 等の一連の理論によって、稀薄近藤合金の問題は温度又はエネルギーと相互作用の全領域にわたって 統一的描像を画ける段階に至った。この描像の中で、電子相関の小さな non magnetic state は相関の大きな領域で得られた近藤効果による singlet ground state へと連続的につながることが確立された。さらに、Nozieres³⁾, Yamada-Yosida¹⁾ によって、この singlet ground state は大きな帯磁率を持ち、分極しやすい点で単純な non magnetic impurity の場合とは、その電子構造が異なるので、これを介在にして反平行スピン2電子間に斥力の多体効果が働くことが指摘された。実際、母体が超伝導体である場合、この電子構造の差違が具体的に現われ、pair-weakening 効果として超伝導状態を変えることが示される。⁴⁾ 超伝導には、 $|\omega| < \omega_D$ (Debye frequency) の範囲内にある電子が関与しているため、たとえ、低温 ($T \ll T_k$) であっても、高振動数領域 ($|\omega| > T_k$) の電子と低振動数領域 ($|\omega| < T_k$) のそれとでは、互いに不純物状態の異なる側面を見ていることになる。前者は不純物から pair-breaking 効果を、後者は pair-weakening 効果を、それぞれ主に感じる。MZ 理論⁵⁾ によると、 $T_k/T_{Co} \rightarrow \infty$ になっても比熱のとびは BCS 型にならず、AG 型になるが、これは誤りで、pair-weakening 効果を見捨て、pair-breaking 効果だけで、 T_k/T_{Co} の全領域を無理矢理 cover しようとする MZ 理論は片手落ちであり、かつ、この理論の限界と見なされる。又、1 個の不純物と云うスピン揺動の大きな対象に Hartree-Fock 近似を適用した Shiba 理論⁶⁾ は、スピン揺動の取り入れ方が不十分なため、電子相関の大きな領域に於ける pair-breaking type から相関の小さな所での pair-weakening type への移りゆきが不連続的に起ると云う弱点を含んでいる。これら、二つの不完全な理論の適用限界をふまえて、より完全な理論を目指す場合、 $T_k/T_{Co} > 1$ の系から $T_k/T_{Co} \gg 1$

の系（磁気モーメントがない系）への移りゆきと，その中での電子相関のあり方を確立することが，「超伝導体における近藤効果」を調べる上で，最も大きな問題と考えられる。

§ 2. Model and assumptions

温度及び振動数の全領域に渡って，一つの理論で cover することは事実上，不可能に近いので，ここでは， $(|\omega|, T) > T_k$ の領域を従来の MZ 理論で， $(|\omega|, T) > T_k$ の領域を Yamada-Yosida 理論によって，それぞれ approach し，両者を適当に継ぎはぎし， $T \simeq T_k$ ， $|\omega| \simeq T_k$ で半現象論的になめらかにつなぐ。比熱のとびが生じる転移温度領域は一般にギャップレス ($T_k/T_{co} \gg 1$ の場合にはギャップレスにならぬが不純物近傍は正常状態と変わらない) であるので，比熱のとびに対する不純物効果として，正常状態の近藤効果がそのまま効くと見なしても近似的に正しい。きちんとした gap が存在する場合に於て，不純物による局在励起準位は明確な意味を持っているが gapless 状態では，二次的な効果に過ぎないと考えられる。そこで，本質的と思われる近藤効果のみ考慮し，局在励起準位の効果を見捨てることにして， T_k/T_{co} 比の変化に伴う pair-weakening から pair-breaking へのなめらかな移行及びその過程に於ける電子相関の役割に議論を限定する。

§ 3. Formulations

Abrikosov and Gor'kov⁷⁾に従って，order parameter equation を order parameter の 3 次の範囲内で展開して，転移温度付近に於ける諸量の振舞いを調べる。

$$\frac{1}{|g|} \Delta(T) = \Delta(T) Q(T, n) + \Delta(T)^3 B(T, n) + \dots \quad (3.1)$$

$|g|$ は超伝導の結合定数， $\Delta(T)$ は order parameter， $Q(T, n)$ ， $B(T, n)$ はそれぞれ次式で定義される積分核である。

$$Q(T, n) = T \sum_{\omega} L_{\omega} \quad (3.2)$$

$$L_{\omega} = L_{\omega}^0 \tilde{\gamma}(\omega) \quad (3.3)$$

$$\tilde{\gamma}(\omega) = 1 + N_i T \sum_{\omega'} \Gamma_{\uparrow\downarrow}(\omega, -\omega; -\omega', \omega') L_{\omega'} \quad (3.3')$$

$$B(T, n) = -\frac{\pi N \rho}{2} T \sum_{\omega} \frac{\tilde{\gamma}(\omega)^4}{|\omega|^3 \eta_1^3} \\ + 2 N_i (2\pi T N \rho)^2 \sum_{\omega, \omega'} \Gamma_{\uparrow\downarrow}(\omega, \omega'; \omega', \omega) \frac{\tilde{\gamma}(\omega)^2 \tilde{\gamma}(\omega')^2 \text{sign } \omega \text{ sign } \omega'}{(2\omega \eta_1)^2 (2\omega' \eta_1)^2} \quad (3.4)$$

N_i は不純物の数 ($n \equiv N_i/N$), $\Gamma_{\uparrow\downarrow}$, $\Gamma_{\uparrow\uparrow}$ はそれぞれ, 反平行スピン 2 電子及び平行スピン 2 電子間の有効相互作用の vertex を表わす。最も簡単な近似として, 平行スピン 2 電子に対しては非弾性散乱による引力を無視した表式を使い, さらに, 反平行スピン 2 電子に対しては, 非弾性散乱による斥力項の振動数依存性として, 分離型を仮定する。¹⁾

$$\Gamma_{\uparrow\downarrow}(\omega, -\omega; -\omega', \omega') = \frac{\Gamma_1}{\pi N \rho} \cdot \frac{\delta_{\omega, \omega'}}{T} - \Gamma_2 f(\omega) f(\omega') \quad (3.5)$$

$$\Gamma_{\uparrow\uparrow}(\omega, \omega'; \omega', \omega) = \frac{\Gamma_3}{\pi N \rho} \cdot \frac{\delta_{\omega, \omega'}}{T} \quad (3.6)$$

ここで, $f(\omega)$ は半現象論的に決められる斥力の強さを表わす reduced pair-weakening parameter であって, フェルミ面上で 1 となり, $|\omega| \gg T_k$ で零となる。不純物 1 ケ当りの self-energy $\Sigma(i\omega)$ を用いると, 積分核 $Q(T, n)$ 及び種々のくり込み因子 η_1 , η_s , η_3 , $\tilde{\gamma}(\omega)$ を具体的に書き表わすことができる。

$$Q(T, n) = N \rho \Phi_0 - \frac{N_i (N \rho \Phi_1)^2 \Gamma_2}{1 + N_i N \rho \Phi_2} \quad (3.7)$$

self-energy のくり込み因子は次式で与えられる。

$$\eta_1 = 1 + \frac{1}{2\tau_1 |\omega|} = 1 + \frac{N_i |\Sigma(i\omega)|}{|\omega|} \quad (3.8)$$

散乱の多体的性格を表わすと考えてよい因子 η_s は (3.9) の様に見える。

$$\eta_s = \left(1 + \frac{1}{\tilde{\tau}_s |\omega|}\right) \cdot \frac{1 + N_i N \rho \Gamma_2 \Phi_2}{1 + N_i N \rho \Gamma_2 (\Phi_2 - \Phi_1 f(\omega))} \quad (3.9)$$

また，電子質量のくり込み因子 η_3 ， gap vertex のくり込み因子 $\tilde{\gamma}(\omega)$ ，及び effective pair-breaking parameter $1/\tilde{\tau}_s$ はそれぞれ (3.10) ~ (3.12) で与えられる。

$$\eta_3 = 1 + \frac{1}{\tau_3 |\omega|} = 1 + \frac{N_i \{|\Sigma(i\omega) - \Gamma_3\}}{|\omega|} \quad (3.10)$$

$$\tilde{\gamma}(\omega) = \frac{\eta_1}{\eta_s} \quad (3.11)$$

$$\frac{1}{\tilde{\tau}_s} = N_i \{|\Sigma(i\omega)| - \Gamma_1\} \quad (3.12)$$

ここで， Φ_k は次式で定義される。

$$\Phi_k = \pi T \sum_{\omega} \frac{f(\omega)^k}{|\omega| + N_i \{|\Sigma(i\omega)| - \Gamma_1\}} \quad (k = 0, 1, 2) \quad (3.13)$$

次に，これらの諸量の振舞を明確にするために， $|\omega| \gg T_k$ 領域では MZ 理論を， $|\omega| \ll T_k$ 領域では Yamada-Yosida 理論をそれぞれ適用して，漸近形を定める。さらに，中間領域に於ては適当な内挿を行なう。

1) $1/\tilde{\tau}_s$ (effective pair-breaking parameter)

$$\frac{1}{\tilde{\tau}_s} \simeq \begin{cases} \frac{n |\omega|}{4 \rho T_k} & \text{for } |\omega| \ll T_k \\ \frac{n}{2 \pi \rho} \cdot \frac{\pi^2 S(S+1)}{(\ell_n \frac{|\omega|}{\pi T_k})^2 + \pi^2 S(S+1)} & \text{for } |\omega| \gg T_k \end{cases} \quad (3.14)$$

$T = 0^\circ \text{K}$ に於ける reduced pair-breaking parameter $\gamma(\omega)$ の振動数依存性は図 1 に模式的に描かれている。

Jump of the specific heat at the transition temperature in superconductors
within magnetic impurities with Kondo effect

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{n}{2\pi\rho} \gamma(\omega) \quad (3.14')$$

2) $f(\omega)$ (reduced pair-weakening parameter)

$$f(\omega) \simeq \begin{cases} 1 & \text{for } |\omega| \ll T_k \\ 0 & \text{for } |\omega| \gg T_k \end{cases} \quad (3.15)$$

$T = 0^\circ \text{K}$ に於ける reduced pair-weakening parameter の振動数依存性は図 1 に描かれている。

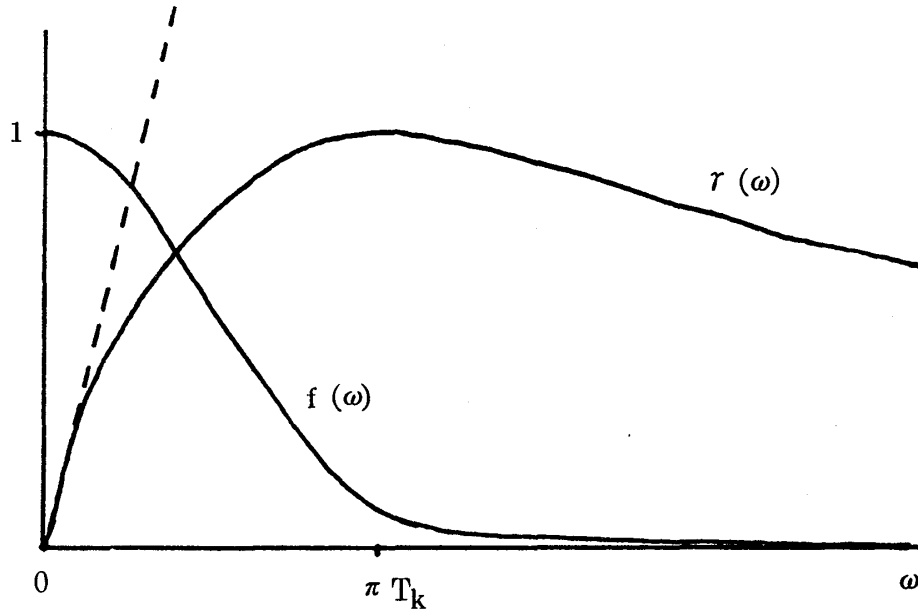


図 1

3) η_1

$$\eta_1 \simeq \begin{cases} 1 - \frac{n}{4\rho T_k} + \frac{n}{\pi\rho|\omega|} & \text{for } |\omega| \ll T_k \\ 1 + \frac{n\pi\rho \{ |t(i\omega)|^2 + S(S+1) |\tau(i\omega)|^2 \}}{|\omega|} & \text{for } |\omega| \gg T_k \end{cases} \quad (3.16)$$

ここで, $t(i\omega)$ 及び $\tau(i\omega)$ はそれぞれ, t-matrix のスピン無反転部分及びスピン反転部分を表わし, MZ 理論に於て, $\tau(i\omega)$ は (3.17) の様に書かれる。

$$|\tau(i\omega)|^2 = \frac{1}{4\rho^2} \cdot \frac{1}{\left(\ell_n \frac{|\omega|}{\pi T_k}\right)^2 + \pi^2 S(S+1)} \quad (3.17)$$

4) η_s

η_s は低振動数領域では, 多体的性格をもった非弾性散乱に由来し, pair-weakening の役割をするのに対して, 高振動数領域では, 1体的なスピン反転散乱を伴なって, pair-breaking として働く。

$$\eta_s \simeq \begin{cases} 1 + \frac{n}{4\rho T_k} + N_i N \rho \Gamma_2 \Phi & \text{for } |\omega| \ll T_k \\ 1 + \frac{1}{\tilde{\tau}_s |\omega|} & \text{for } |\omega| \gg T_k \end{cases} \quad (3.18)$$

ここで, Φ は次式で定義される。

$$\Phi \equiv \pi T \sum_{\omega} \frac{1}{|\omega|} \quad (3.19)$$

5) $\tilde{\gamma}(\omega)$

$$\tilde{\gamma}(\omega) \simeq \begin{cases} \frac{1 - \frac{n}{4\rho T_k} + \frac{n}{\pi\rho|\omega|}}{1 + \frac{n}{4\rho T_k} + N_i N \rho \Gamma_2 \Phi} & \text{for } |\omega| \ll T_k \\ \frac{1 + \frac{n\pi\rho}{|\omega|} \{ |t(i\omega)|^2 + S(S+1) |\tau(i\omega)|^2 \}}{1 + \frac{2\pi\eta\rho}{|\omega|} S(S+1) |\tau(i\omega)|^2} & \text{for } |\omega| \gg T_k \end{cases} \quad (3.20)$$

6) η_3

η_3 は伝導帯にある電子が不純物スピンに trap されている電子と置き換わる過程を通じて, 電子質量が effective にくり込まれる効果を表わしており, 低振動数領域 — 低

温領域に於て、その増大が見られ、 $T_k/T_{co} \gg 1$ の場合に顕著である。

$$\eta_3 \simeq \begin{cases} 1 + \frac{n}{4\rho T_k} & \text{for } |\omega| \ll T_k \\ 1 & \text{for } |\omega| \gg T_k \end{cases} \quad (3.21)$$

7) $B(T_c)$

$B(T, n)$ は転移温度付近に於て、温度依存性がゆるやかなので、 $B(T_c, n)$ で置き換えてよい。

$$B(T_c) \simeq \begin{cases} -\frac{\pi N\rho}{2} \left(1 + \frac{n}{4\rho T_k}\right) T_c \sum_{\omega} \frac{1}{|\omega|^3 \eta_s^4} & \text{for } |\omega| \ll T_k \\ -\frac{\pi N\rho}{2} T_c \sum_{\omega} \frac{1}{|\omega|^3 \eta_s^4} & \text{for } |\omega| \gg T_k \end{cases} \quad (3.22)$$

ここで、 η_s はそれぞれの領域 ($|\omega| \ll T_k$ or $|\omega| \gg T_k$) に於ける漸近形を使う。
以上の formulations の中で、 $N\rho$ はフェルミ面での伝導電子の状態密度を表わしている。

§ 4. Jump of the specific heat at the transition temperature

超伝導状態と正常状態との差を直接に作り出すものは、伝導電子間の pairing 相互作用だけであるから、熱力学ポテンシャルは結合定数 $|g|$ を使えば次式の様に書き表わせる。⁷⁾

$$\Omega_s - \Omega_n = \int_0^{\Delta} d\Delta' (\Delta')^2 \frac{d(1/|g|)}{d\Delta'} \quad (4.1)$$

(3.1) を使うと、(4.1) は次の様に書き換えることができる。

$$\Omega_s - \Omega_n = \frac{1}{2} B(T_c, n) \Delta(T)^4 \quad (4.2)$$

ここで、 $B(T_c, n) < 0$ に注意してほしい。結局 (3.1), (3.7) を (4.2) に代入する

と熱力学ポテンシャルの差は (4.3) で与えられる。

$$\Omega_s - \Omega_n = \frac{1}{2B(T_c)} \left[\frac{1}{|\varphi|} - N\rho\Phi_0 + \frac{N_i(N\rho\Phi_1)^2 \Gamma_2}{1 + N_i N\rho\Gamma_2 \Phi_2} \right]^2 \quad (4.3)$$

転移温度に於ける比熱のとび ΔC は (4.3) から

$$\Delta C = -T_c \left. \frac{\partial^2 (\Omega_s - \Omega_n)}{\partial T^2} \right|_{T=T_c} \quad (4.4)$$

によって、与えられるから純粋な超伝導体の比熱のとび ΔC_0 とすれば次の様を書くことができる。

$$\begin{aligned} \frac{\Delta C}{\Delta C_0} = & - \frac{7\zeta(3)}{8\pi^2} \cdot \frac{N\rho}{B(T_c)} \cdot \frac{T_c}{T_{co}} \left[-\Phi_0' + \frac{2N_i N\rho\Gamma_2 \Phi_1 \Phi_1'}{1 + N_i N\rho\Gamma_2 \Phi_2} \right. \\ & \left. - \frac{(N_i N\rho\Gamma_2)^2 (\Phi_1)^2 \Phi_2'}{(1 + N_i N\rho\Gamma_2 \Phi_2)^2} \right] \end{aligned} \quad (4.5)$$

ここで、 Φ_k' は転移温度での温度微分を表わす。

$$\Phi_k' \equiv \left. \frac{\partial \Phi_k(T)}{\partial T} \right|_{T=T_c} \quad (4.6)$$

$$\Delta C_0 = \frac{8\pi^2 N\rho T_{co}}{7\zeta(3)} \quad (4.7)$$

さらに、比熱のとびの初期勾配 C^* を次式で定義すると、

$$C^* \equiv \left. \frac{d(\Delta C/\Delta C_0)}{d(T_c/T_{co})} \right|_{T_c=T_{co}} \quad (4.8)$$

$$C^* = - \frac{7\zeta(3) N\rho}{8\pi^2 B(T_{co})} \left[\left(1 - \frac{T_{co} B'(T_{co})}{B(T_{co})}\right) (\Phi_0')^2 + 2 T_{co} \Phi_0' \Phi_0'' \right]$$

$$- 4 T_{co} N^2 \rho \Gamma_2 \left. \frac{dn}{dT_c} \right|_{T=T_{co}} \cdot \Phi'_0 \Phi_1 \Phi'_1 \Big|_{T_{co}} \quad (4.9)$$

となる。次に、(4.5) 及び (4.9) の構造を明確にするため、二つの limiting cases を考察する。

$$I) \quad T_k/T_{co} \gg 1$$

この領域では (3.15) の $f(\omega)$ がほぼ 1 であるから、 Φ_0, Φ_1, Φ_2 は近似的に等しくなる。

$$\Phi_0 \simeq \Phi_1 \simeq \Phi_2 \simeq \frac{\Phi}{1 + \frac{n}{4 \rho T_k}} \quad (4.10)$$

また、(3.22) の $B(T_c)$ は次式で近似できる。

$$B(T_c) \simeq - \frac{7 \zeta(3) N \rho}{2 (2 \pi T_c)^2} \cdot \frac{1 + \frac{n}{4 \rho T_k}}{\left(1 + \frac{n}{4 \rho T_k} + N_1 N \rho \Gamma_2 \Phi\right)^4} \quad (4.11)$$

従って、この領域に於ける比熱のとび及びその初期勾配はそれぞれ以下の様になる。

$$\frac{\Delta C}{\Delta C_0} \simeq \frac{T_c}{T_{co}} \left(1 + \frac{n}{4 \rho T_k}\right) \quad (4.12)$$

$$C^* \simeq 1 - \frac{N \rho |g|}{1 + \phi} \quad (4.13)$$

ここに、 ϕ は次式で定義されるものである。

$$\phi = \frac{1}{N \rho |g|} \cdot \frac{\Gamma_2}{4 T_k} \quad (4.14)$$

$$\Gamma_2 = \frac{1}{4 (N \rho)^2 T_k} \quad (4.15)$$

これらの結果は、以下に示す様な対応関係を置くと、Anderson model の non-magnetic state に於ける結果に接続することが示せる^{6),8)}

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{4 T_k} \longleftrightarrow \rho_d \text{ (d-電子の状態密度)} \\ \Gamma_2 \longleftrightarrow U_{\text{eff}} \text{ (反平行スピン d-電子間の斥力)} \end{array} \right. \quad (4.16)$$

$$\frac{\Delta C}{\Delta C_0} = \frac{T_c}{T_{co}} \left(1 + \frac{n \rho_d}{\rho} \right) \quad (4.17)$$

$$\phi = \frac{\rho_d U_{\text{eff}}}{N \rho |g|} \equiv - \frac{\Delta_d}{\Delta} \quad (4.18)$$

ここに、 Δ_d は induced pairing を表わす。

II) $T_k/T_{co} \ll 1$

この領域では、(3.5) の $f(\omega)$ はほぼ零であるから Φ_0 以外は消える。

$$\Phi_1 \simeq \Phi_2 \simeq 0 \quad (4.19)$$

$$\Phi_0 \neq 0$$

特に、 $T_k/T_{co} \rightarrow 0$ の極限で Abrikosov-Gor'kov limit を実現している。定性的に言えば、 ΔC 及び C^* は $T_k/T_{co} \rightarrow 0$ の AG limit から出発して T_k/T_{co} 比を大きくして行く時、 $T_k \sim T_{co}$ の領域で最も ΔC の垂みは大きく、そして C^* は最大となる。さらに T_k/T_{co} 比を大きくして行くと、減少し始め、 $T_k/T_{co} \rightarrow \infty$ で BCS 型に漸近して行く振舞いを示す。図 2, 図 3 に ΔC 及び C^* の模式図が書かれている。 $T_k/T_{co} \rightarrow \infty$ の極限で、 C^* は BCS 状態よりも $N \rho |g|$ だけ小さくなる。

$$C^* \rightarrow 1 - N \rho |g| \quad \text{for } T_k/T_{co} \rightarrow \infty \quad (4.20)$$

以上の結果から、 C^* は超伝導体中の不純物状態を端的に表わしている量であり、 $C^* < C_{AG}^*$ の領域では pair-weakening 効果が重要であり、 $C^* < C_{BCS}^*$ の領域にまで

Jump of the specific heat at the transition temperature in superconductors
within magnetic impurities with Kondo effect

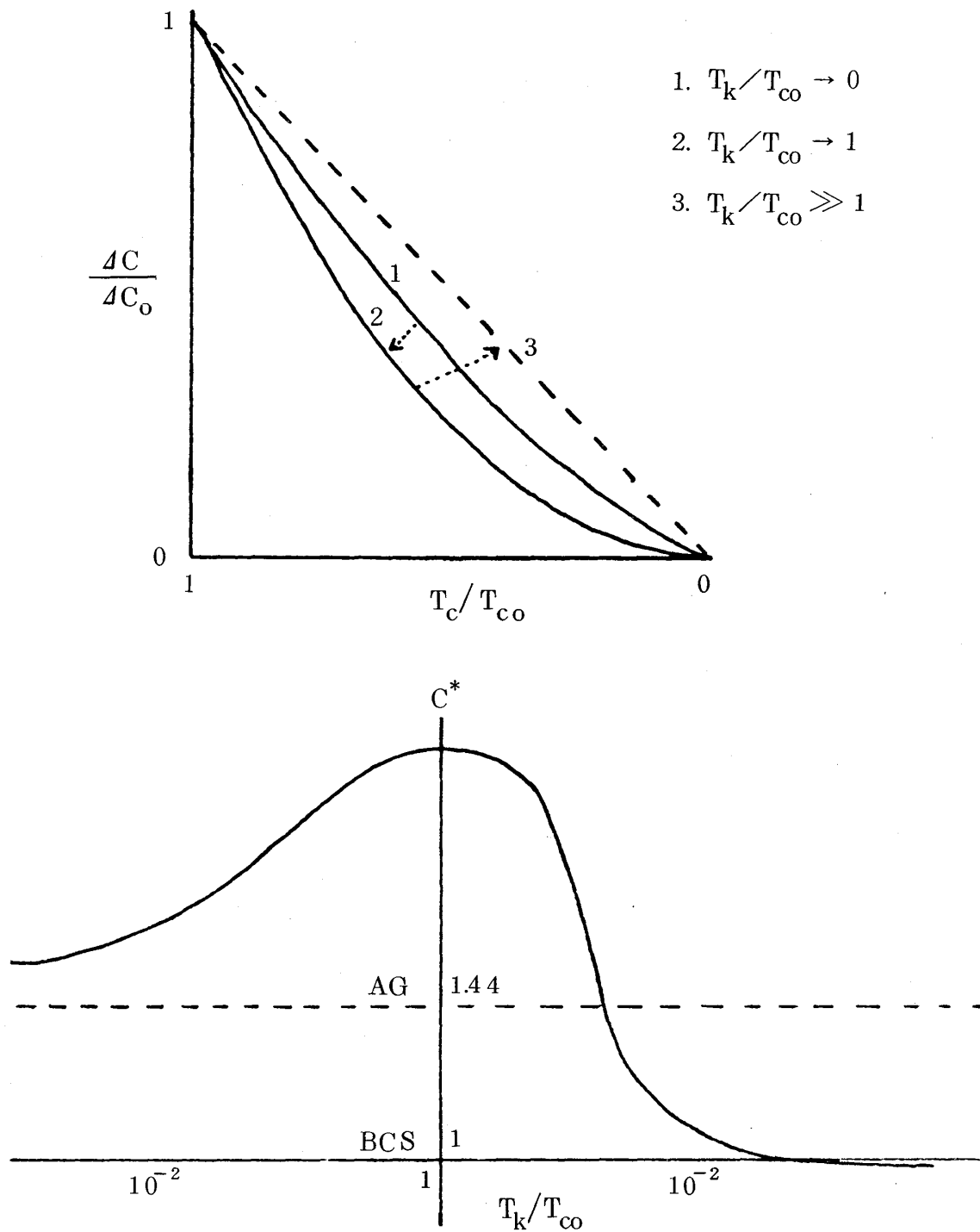


図 2

至れば，電子質量のくり込み効果にもとづく状態密度の増大が顕著になる。転移温度の初期降下 t^* と ΔC の初期勾配 C^* とから，具体的に，不純物 1 ケ当りの電子質量の増加量を estimate することが出来る。

$$t^* \equiv - \left. \frac{d(T_c/T_{co})}{dn} \right|_{n=0} \quad (4.21)$$

$$\tilde{C}^* \equiv \left. \frac{d(\Delta C/\Delta C_0)}{d(T_c/T_{co})} \right|_{T_c=T_{co}} - 1 \quad (4.22)$$

$T_k/T_{co} \gg 1$ の領域に於ける t^* 及び $\tilde{C}^*$ は近似的に次式のように書ける。

$$t^* \simeq - \frac{1 + \phi}{4 T_k N \rho^2 |g|} \quad (4.23)$$

$$\tilde{C}^* \simeq - \frac{|g| N \rho}{1 + \phi} \quad (4.24)$$

$t^* \tilde{C}^*$ なる量を作ってやると、不純物 1 ケ当りの電子質量の増加が (4.25) で与えられることがわかる。

$$t^* \tilde{C}^* \simeq \frac{1}{4 \rho T_k} \quad (4.25)$$

そこで (4.16) の置き換えによって、Anderson model の non magnetic case に焼き直すと、次のような簡単な関係に帰着する。

$$t^* \tilde{C}^* = \frac{\rho_d}{\rho} \quad (4.26)$$

§ 5. Conclusions

近藤効果を示す磁性不純物には本来、 T_k と云う特性エネルギーが存在し、それよりも高温又は高振動数領域に於ては、pair-breaking を示す magnetic な性質が現われ、低温及び低振動数領域では非磁性不純物に変化すると同時に反平行スピン 2 電子間に repulsion を生み出すので pair-weakening を示す点が特徴的である。この様な pair-breaking と pair-weakening を同時に示す体系の振舞いが、MZ 理論と Yamada-Yosida 理論とを適当に継ぎはぎすることによって理解し得ることが示された。特に、 T_k/T_{co}

比を 0 から ∞ まで連続的に変えて行く時, pair-breaking の pair-weakening の比率を徐々に変化させながら, 系の挙動は pair-breaking 型から pair-weakening 型へとなめらかに移行して行くことが特徴的である。

最後に, 有益な議論をしていただいた長岡洋介先生と松浦民房さん及び数値計算を行ってくれた市川泰丸さんに感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) K. Yamada, Prog. Theor. Phys. **53**, 1286 (1975)
K. Yosida & K. Yamada, ibid. **53**, 1286 (1975)
- 2) H. R. Krishna, K. G. Wilson & J. W. Wilkins, Phys. Rev. Letters, **35**, 1101 (1975)
- 3) P. Nozieres, J. Low Temp. Phys. **17**, 31 (1974)
- 4) T. Matsuura & Y. Nagaoka, Solid State Comm, to be published
- 5) E. Müller-Hartmann & J. Zittartz, Phys. Rev. Letters, **26**, 428 (1971)
E. Müller-Hartmann & J. Zittartz, Z. Physik, **256**, 336 (1972)
- 6) H. Shiba, Prog. Theor. Phys. **50**, 50 (1973)
- 7) A. A. Abrikosov & L. P. Gor'kov, Sov. Phys. JETP **12**, 1243 (1961)
- 8) A. B. Kaiser, J. Phys. C **3**, 410 (1970)
K. Takanaka & T. Nagashima, Prog. Theor. Phys. **38**, 291 (1967)