

Magnetic impurity を持つ超電導体の永久電流

鈴木 増 雄 (東大理)

(9月16日受理)

§ 1. introduction

最近，超電導体に対する不純物の効果が，実験的にも理論的にも研究されつつある。電流を流さない状態の理論的研究は，Gorkov, Abrikosov¹⁾によつてなされ，特に，paramagnetic impurity を入れた場合に，critical temperature T_c が，不純物の濃度 n に比例して減少することが示されている。(但し， n が小さい範囲で) 又，永久電流の存在する超電導体の状態は，J. Bardeen²⁾によつては，free energy を用いる熱力学的方法で，K. Maki³⁾によつては，Green 函数の方法で，研究されている。K. Maki は，non-magnetic impurity によつて，gap や critical current 等が減少する様子を議論している。

この論文では，永久電流の存在する超電導体，即ち order parameter や gap や critical current 等が，Paramagnetic impurity によつて，どのような影響を受けるかを，Green 函数の方法で調べる。永久電流の状態を調べるには，Maki と同じく，全ての電子に，一様に運動量 $\hbar/2$ を与えて，運動量 $\hbar$ を持つ pair electron について考えればよい。電子と不純物原子との相互作用として，

$$v(r) = u_1(r) + u_2(r) (\mathcal{S} \cdot \sigma) \dots\dots (1)$$

をとる。ここに $\mathcal{S}$ は，不純物原子のスピン， σ は電子の spin-matrix である。第1項は，普通の non-magnetic scattering を表わし，第2項が，ここで問題にしようとしている電子と不純物原子間の exchange interaction 即ち magnetic effect を表わす項である。impurity は

random に分布しているとして平均操作を行う，特に，magnetic impurity の効果については，取り扱いを簡単にするために，その濃度が小さくて，不純物間の相互作用は，無視出来るいわゆる paramagnetic impurity の場合を考える。

§ 2 永久電流と magnetic impurity のある時の基礎方程式

超電導状態は，Gor'kov にならつて，次の Green 函数を用いて調べることが出来る。

$$\delta_{\alpha\beta} G(x, x') = -i \langle T(\phi_{\alpha}(x), \phi_{\beta}^{+}(x')) \rangle,$$

$$g_{\alpha\beta} F^{+}(x, x') = \langle T(\phi_{\alpha}^{+}(x) \phi_{\beta}^{+}(x')) \rangle, \dots\dots\dots(2)$$

$$g_{\alpha\beta} F(x, x') = -\langle T(\phi_{\alpha}(x) \phi_{\beta}(x')) \rangle,$$

$$g = (g_{\alpha\beta}) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

これらは次の Gor'kov equation にしたがる。

$$\begin{aligned} (i \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{2m} \nabla^2 + \mu) G(x, x') - i g F(x, x) F^{+}(x, x') \\ = \delta(x - x'). \end{aligned}$$

$$(i \frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{2m} \nabla^2 - \mu) F^{+}(x, x') + i g F^{+}(x, x) G(x, x') = 0 \dots\dots\dots(3)$$

永久電流のある状態を調べるには，運動量 $\vec{k}$ を持つ pair electron $(\vec{p} + \vec{k}/2, -\vec{p} + \vec{k}/2)$ の重心系に対応して，

$$G(x, x') = e^{i \vec{k} \cdot (x - x')/2} G_{\vec{k}}(x, x')$$

$$F^{+}(x, x') = e^{-i \vec{k} \cdot (x + x')/2} F_{\vec{k}}^{+}(x, x')$$

.....(4)

を考えれば, $G_k(x, x'), F_k^+(x, x')$ は, pure superconductivity の時は完全に $x-x'$ だけの函数になり, impurity がある時でも, その位置について平均をとつてしまえば, 座標の平行移動に対して不変になるだろうから, $x-x'$ だけの函数になる。又, $F^+(x, x') = F(x, x')$ もなり立つと考えられる。それらの Fourier 成分をそれぞれ $G_k(p), F_k^+(p), F_k(p)$ とする。但し $p \equiv (\vec{p}, \omega)$ 。

(4)の変換に対応して,

$$\omega^* = \omega - \vec{k} \cdot \vec{p} / 2m, \xi_q = p^2 / 2m - (\mu - k^2 / 8m) \quad \dots\dots\dots(5)$$

なる変数を用いると, G_k, F_k^+ の型が, no-flow の場合と同じになることが, (4) 式を (3) 式に入れることによつて確かめられる。そこで, magnetic impurity scattering の効果を入れた基礎方程式は次のようにして導くことが出来る。

Gor'kov と同じ近似で, impurity の位置について, 平均をとつて, diagram equation を立てる。Gor'kov にならつて, 次のような対応づけを行う。

$$\begin{array}{lll} \Rightarrow G(p) & \longrightarrow & G^0(p) \\ \Rightarrow F(p) & \longrightarrow & F^0(p) \quad \dots\dots\dots(6) \\ \Leftarrow F^+(p) & \longleftarrow & F^{0+}(p) \end{array}$$

impurity scattering について, Born 近似を用いて, 不純物原子の位置について平均をとると, 同じ原子で二度続けて散乱される場合のみ寄与することがわかるから, diagram equation は次のようになる。(点線は同じ原子による散乱を示す。)

[illegible]

この diagram を解くと、

G :  , F^+ : 

のような scattering の diagram のみをひろい出していることになり、
 他の cross しているような diagram は higher order として除かれて
 いる。(7) 式を解くに当って、更に、不純物原子のスピン S について、
 その濃度が小さいとして、即ちスピン間の相互作用は小さくて無視出来る
 として、平均をとつて、

$$\overline{S} = 0, \quad \overline{S_i S_k} = \frac{1}{3} S(S+1) \delta_{ik}$$

を用い，最後に uniform flow の効果を (5) 式の変換によつてとり入れて，(7) の diagram equation を解いて

$$G_k(p) = [\omega_p^* + \xi_p - \bar{G}(\omega)] / \Sigma(p) \dots\dots\dots (8)$$

$$F_k^+(p) = [i\Delta - \overline{F^+}(\omega)] / \Sigma(p) .$$

$$\Sigma(p) = (\omega_p^* - \bar{G}(\omega))^2 + (i\Delta - \bar{F}^+(\omega))^2 - \xi_p^2.$$

ここに impurity 効果を表わす $\bar{G}(\omega)$, $\bar{F}^+(\omega)$ は,

$$\bar{G}(\omega) = \frac{n}{(2\pi)^3} \int d^3p' \left[|u_1(p-p')|^2 + \frac{S(S+1)}{4} |u_2(p-p')|^2 \right] \\ \times \frac{\omega_{p'}^* - \bar{G}(\omega)}{\Sigma(p')} .$$

$$\bar{F}^+(\omega) = \frac{n}{(2\pi)^3} \int d^3p' \left[|u_1(p-p')|^2 - \frac{S(S+1)}{4} |u_2(p-p')|^2 \right] \\ \times \frac{i\Delta - \bar{F}^+(\omega)}{\Sigma(p')} .$$

..... (9)

n : 不純物の濃度。

$$\text{ここで, } \sigma g \sigma^t = \sigma^t g \sigma = -\sigma g = -\frac{3}{4}g, \quad g \sigma^t g \sigma = \frac{3}{4}g ,$$

等を用いた。(8), (9) 式を解くことによつて, magnetic impurity があり, 永久電流の存在する場合の超電導体の様子がわかる。(8) 式の型は, non-magnetic の場合と同じであるが, (9) 式の方が, 複雑になつている。impurity 散乱として, S 一波のみみをとると, 次の二つの parameter が使われる。Fermi momentum を p_0 として,

$$\left. \begin{array}{l} 1/\tau_1 \\ 1/\tau_2 \end{array} \right\} = \frac{1}{2} \frac{np_0}{(2\pi)^2} \int \left\{ |u_1(q)|^2 \pm \frac{S(S+1)}{4} |u_2(q)|^2 \right\} d\Omega$$

..... (10)

或いは,

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} = \frac{S(S+1)}{4} \frac{np_0}{(2\pi)^2} \int |u_2(q)|^2 d\Omega$$

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right) = \frac{1}{2} \frac{nmP_0}{(2\pi)^2} \int |u_1(g)|^2 dQ$$

これらを用いて、(9)式は、次のように書ける。

$$\omega = \tilde{\omega} - \frac{1}{2\tau_1} \int_{-1}^1 dz \frac{\tilde{\omega} - SZ}{\sqrt{\tilde{\Delta}^2 - (\tilde{\omega} - SZ)^2}} \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$\Delta = \tilde{\Delta} - \frac{1}{2\tau_2} \int_{-1}^1 dz \frac{\tilde{\Delta}}{\sqrt{\tilde{\Delta}^2 - (\omega^2 - SZ)^2}}$$

ここに、 $\tilde{\omega} = \omega - G(\omega)$ 、 $\tilde{\Delta} = \Delta + i\bar{F}(\omega)$ 、

$$\text{flow } s = kp_0/2m = kv_0/2.$$

§ 3 order parameter Δ , gap Δ_g 及び current j

超電導状態の ordering の程度を表わす量と考えられる order parameter Δ は、

$$\Delta = \frac{g}{(2\pi)^4} \int F^+(p) d^4p \quad (\text{この } g \text{ は coupling constant})$$

で定義される。 (12)

Δ_{00} を pure superconductor の energy gap として、

$$\frac{1}{g} = \frac{mp_0}{2\pi^2} \log\left(\frac{2\omega_c}{\Delta_{00}}\right), \quad \omega_c: \text{cut off frequency.}$$

以下、この節では、具体的な計算はすべて、flow s が小さい場合 ($s \ll \Delta$) について行っている。

(12) 式を計算すると、不純物の濃度の一次までとつて、

$$\log \frac{\Delta}{\Delta_{00}} = -\frac{\pi}{4} \frac{1}{\Delta\tau_s} - \frac{1}{6} \left(\frac{S}{\Delta} \right)^2 \frac{\pi}{4} \left(\frac{1}{\Delta\tau_0} + \frac{1}{4} \frac{1}{\Delta\tau_s} \right) \quad \dots\dots\dots (13)$$

no-flow で magnetic impurity のある場合の Δ の値を Δ_0 とすると,

$$\log \frac{\Delta_0}{\Delta_{00}} = -\frac{\pi}{4} \frac{1}{\Delta_0 \tau_s} \dots\dots\dots (14)$$

この式は前に Gor'kov が導いている。(13) 式を見ると, non-magnetic impurity の場合に較べて, magnetic impurity の場合は flow s が増して行く時, より速く, order parameter が減少して行き, superconductivity の ordering が速くこわれて行くことがわかる。これは直感的にも, magnetic scattering で, pair electron が散乱されて, そうなるだろうと容易に予想されるが, その係数 ($1/\Delta \tau_s$ の係数) が non-magnetic な係数と同程度の大きさであることが注目される。

次に energy gap について考えてみると, pure で no-flow の場合は, gap Δ_g と Δ とは等しいけれども, impurity がある場合には等しくない。gap Δ_g は, Green 函数 $\bar{G}(p)$, $i \bar{F}^+(p)$ が real から complex に移る境目の ω として決めることが出来る。即ち, ω がその Δ_g より大きくなると, $G(p)$, $i F^+(p)$ に damping が生じる。

このようにして, flow $s \ll \Delta$ の時の gap Δ_g は

$$\Delta_g = \Delta \left(1 - \lambda + \frac{1}{s \tau_2} \sin^{-1} \sqrt{\lambda} - \frac{1}{s \tau_1} \sqrt{\lambda} \sqrt{1 - \lambda} \right),$$

$$\left(\lambda \equiv \frac{s}{\Delta} \right),$$

gap もやはり, non-magnetic な場合 ($\tau_1 = \tau_2$) に較べて, magnetic な場合は, $1/\tau_1 > 1/\tau_2$ であるから, flow s と共に速く減少することがわかる。

更に永久電流 j は,

$$\begin{aligned}
\vec{j} &= \left(-\frac{e}{2m} \cdot \frac{i}{(2\pi)^4} \lim_{\substack{t' \rightarrow t+0 \\ r' \rightarrow r}} (\nabla_r - \nabla_{r'}) G_{\alpha\alpha}(x, x') \right) \\
&= \frac{2e}{m} \cdot \frac{i}{(2\pi)^4} \lim_{\substack{t' \rightarrow t+0 \\ r' \rightarrow r}} \int e^{i\omega t} \left(\vec{p} + \frac{\vec{k}}{2} \right) G_k(p) d^4p \\
&= -\frac{eN}{2m} \vec{k} - \frac{e}{m} \frac{3N\vec{k}}{8S} \cdot i \lim_{t \rightarrow +0} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} d\omega \int_{-1}^1 dz \frac{(\omega - SZ) Z}{\sqrt{\Delta^2 - (\omega - SZ)^2}}
\end{aligned}$$

(N : 電子の number density) (15)

$S \ll \Delta$ の時, (15) 式を用いて, 不純物濃度の一次までとって, Current を計算すると,

$$\vec{j} = \left(-\frac{eN\vec{k}}{2m} \right) \left(1 - \frac{\pi}{4} \frac{1}{\Delta\tau_0} - \frac{\pi}{16} \frac{1}{\Delta\tau_s} \right) \quad \text{..... (16)}$$

magnetic impurity によつて, non-magnetic term と同じ order で永久電流が小さくなる。

§ 4 Critical current

critical current を決めるには, Bardeen 等がやっているように, free energy を用いる方法と, Maki 等がやっているように, energy spectrum の gap を用いる方法がある。ここでは後者の方法を用いる。即ち, $\text{gap} \Delta g = \Delta g(s)$ がゼロになる時の flow $s = s_c$ (critical flow): $\Delta g(s_c) = 0$ を用いて, current の式 (15) を計算する。まず, 一般に, (11) 式を用いて, $\Delta g(s) = 0$ より, critical flow s_c は, 次式で与えられる。

$$\frac{\Delta\tau_1}{\sqrt{1+(\Delta\tau_1\lambda_c)^2}} + \frac{1}{\lambda_c} \frac{1}{\Delta\tau_2} \tan^{-1}(\Delta\tau_1\lambda_c) = 0 \quad \dots\dots\dots (17)$$

これを濃度について展開して解くと、

$$\lambda_c \equiv \frac{S_c}{\Delta} = 1 + \frac{\pi}{2} \frac{1}{\Delta\tau_2} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\Delta\tau_1} \right)^2 + \dots\dots\dots (18)$$

即ち、 $S_c \geq \Delta$ 、そこで、critical flow の時の Δ を§3と同様に求めると、(18)式の S_c を用いて、(12)式を計算する。)

$$\begin{aligned} \log \frac{\Delta}{\Delta_{oo}} &= -\frac{1}{\Delta\tau_1} - \frac{11}{\Delta\tau_2} \left(3 - 2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{x}{\sin x} dx \right) \\ &= -\frac{0.34}{\Delta\tau_o} - \frac{0.83}{\Delta\tau_s} \quad \dots\dots\dots (19) \end{aligned}$$

やはり、 $1/\tau_s$ の effect が大きいことがわかる。

次に critical current j_c を計算するには、(15)式の s として、(18)によつて決まる S_c を用いれがよい。こうして計算すると、

$$\vec{j}_c = \left(-\frac{eNk}{2m} \right) \left\{ 1 - \frac{1}{\Delta\tau_1} - 6 \left(1 - \frac{1}{2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{x}{\sin x} dx \right) \frac{1}{\Delta\tau_2} \right\}$$

(19) の Δ と Δ_{oo} の関係を用いると、

$$j_c = \frac{eN}{m} \frac{\Delta_{oo}}{v_o} \left[1 - \frac{1}{\Delta_{oo}} \left(\frac{0.27}{\tau_o} + \frac{1.87}{\tau_s} \right) \right] \quad \dots\dots\dots (20)$$

この結果を見ると、magnetic effect で大きく減少することがわかる。

§ 5. 有限温度の場合

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) d\omega \rightarrow 2\pi T \sum_{n=-\infty}^{\infty} f(\omega_n), \quad \omega_n = \pi T (2n+1)$$

の置きかえによつて、有限温度の場合も同様に計算することが出来るが、

一般の場合は，計算が非常に複雑で，まとまりにくいので，次のような特別な場合を計算してみた。

$s \ll \Delta$, $|T - T_{co}| \ll T$ (T_{co} は pure な T_c) の時，

$$j = \frac{e N k}{2m} \left[\frac{7}{4\pi^2} \zeta(3) \left(\frac{\Delta}{T}\right)^2 - \frac{\pi}{48} \left(\frac{\Delta}{T}\right)^2 \frac{1}{T} \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{2}{\tau_s}\right) \right],$$

$\Delta = \Delta(T)$ は，

$$\log \frac{T}{T_{co}} = -\frac{7}{8\pi^2} \zeta(3) \left(\frac{\Delta}{T}\right)^2 - \frac{\pi}{4} \frac{1}{T\tau_s} - \frac{S^2}{3T^2}$$

$$\times \left\{ \frac{7\zeta(3)}{4\pi^2} - \frac{\pi}{48} \frac{1}{T} \left(\frac{3}{\tau_1} - \frac{2}{\tau_s}\right) \right\}$$

magnetic impurity の effect は絶対零度の場合と同様であることがわかる。

§ 6. discussion

paramagnetic impurity は超電導体の order parameter Δ , gap, current, critical current を，相当大きく減少させ，non-magnetic impurity よりも速く superconductivity をこわすことになる。今回は，取り扱いを簡単にするために，paramagnetic な場合をやってみたが，ferromagnetic superconductor のような場合にどうなるか，議論してみることは，理論的にも，応用上も非常に興味深いことだと思う。実際，実験的には T_c 等が大きくなる例がいくつか見つかったようである。数学的な面では current の計算で，(15) 式の第 2 項の ω 積分の path を imaginary axis 上に移して行うところをもつと議論してみた

かつたが，別の機会に譲ることにする。

最後に，いろいろ有意義な discussion をして下さった中嶋先生及び久保研究室の皆様に深く感謝致します。

(reference)

- 1) A.A. Alikosov and L.P. Gor'kov, J. Exptl. Theoret. Phys. (U.S.S.R) 39, (60) 1781.
- 2) J. Bardeen, Reviews Modern Physics 34, (62) 667.
- 3) K. Maki, Prog. Theor. Phys. 29, (63) 10.

液体金属中の伝導電子状態に対する一つの描像

渡 部 三 雄， 田 中 実 (物性研)

(9月17日受理)

液体金属の電子的及び原子的諸性質の解明は固体に適用されている概念の基礎及び限界を明らかにすることに役立つであろう。一方，液体論への格好な足がかりを提示していると思われ，原理的に興味ある問題と思われる。

古くからいくつかの目的の為に測定されていた液体金属の電子的性質に対する実験結果を Ziman (1961, 1962) は簡単な仮定のもとに整理して，X線回折像等にみられるイオン配列の或る程度の規則性とその温度変化及び電子イオン相互作用に関する固体の場合の知識を援用して各金属に渉る全体的傾向を或る程度説明することができた。

Ziman の仮定はまず，液体金属中では伝導電子状態は平面波で良く近似