

非磁性不純物による抵抗極小

— 共鳴散乱現象 —

東教大・理 柴田文明
長沢博

(8月21日受理)

§ 1. 序 論

稀薄合金中の抵抗極小現象は Kordo¹⁾ が s-d 相互作用²⁾ の視点から説明して以来、専ら s-d モデルによる解析がなされてきている。しかし現実に存在する種々の物質に対して、いわば一つの limiting case である s-d モデルが万能であると考えるのは自然ではないであろう。特にこの問題の草分けである Friedel³⁾ が非磁性金属の典型であると考えていた Al 系合金においてすら Al-Mn, Al-Cr で抵抗極小が観測されて以来、⁴⁾ T_k の高い磁性不純物であるという見解⁵⁾ が出されているほどである。しかし母体が Al である点、また不純物が Mn とか Cr である点を考え合わせると、これ等の系が s-d モデルで記述されるとは考えにくいのであり、さらに Friedel formula が Al 系合金に非常にうまく適合している事をも考慮して我々は Al-Mn, Al-Cr 等が非磁性不純物を含む金属合金であると思わざるを得ない。そこで非磁性不純物を含む合金系の物理量を計算した時に少くとも定性的に実験事実を説明出来る可能性は無いかという事が問題となる。これ等の合金系に関しては最近詳細な実験研究が行なわれてきており、⁶⁾⁻⁸⁾ その結果をまとめるとまず電気抵抗は低温で

$$\rho = \rho_0 [1 - A(\tau_0 T)^2] \quad (1.1)$$

帯磁率は

$$\chi = \chi_0 [1 - B(\tau_0 T)^2] \quad (1.2)$$

比熱は

$$c = c_1 T \quad (1.3)$$

という形になる事が報告されている。

実はこれ等の合金系に対しては s-d モデルによる説明の外に Suhl⁹⁾にはじまる所謂 spin-fluctuation モデルによって説明しようという試みがあり、Rivier-Zuckermann-Sunjić¹⁰⁾ 等による研究が有る。彼等は丁度 (1.1), (1.2) 式で与えられる表式を得ているが、最近の Dworin¹¹⁾ の報告にある様に ρ と χ とを consistent に実験データに合わせようとするとき自己矛盾を引き起してしまってどうにもならない。この原因は多分 Suhl 流の理論が持つ近似に起因するのであろうと推測される。

そこで我々は (1.1) ~ (1.3) 式の振舞いを少くとも定性的には説明し近似の意味の明確なものとして Hartree-Fock 解を用いる。上述した様に我々の立場は Al 中の Mn や Cr は non-magnetic であると考えているので Hartree-Fock 解のうちで、non-magnetic な解を用いるのであるから解の不安定性におびやかされることはなく、理論形式としては明確な定式化が可能である。

即ち我々の立場は不純物原子数で、すべての物理量を説明しようとするのであり、Friedel の考え方を徹底させて有限温度に拡張したものと見做す事も可能である。

§ 2 定式化

以下の議論では不純物を記述する系としては Friedel-Anderson モデル¹²⁾ を考えて、縮退のある不純物準位を考慮すればハミルトニアンは

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + V \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_m V_{m\mathbf{k}} (c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} d_{m\sigma} + d_{m\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}) \\ & + \sum_{m\sigma} \epsilon_m^d n_{m\sigma} + (U-J) \sum_{\substack{m < \ell \\ \sigma}} n_{m\sigma} n_{\ell\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{\substack{m \\ \ell\sigma}} n_{m\sigma} n_{\ell-\sigma}, \end{aligned} \quad (2.1)$$

で与えられる。ここで伝導電子系は $c, c^{\dagger}$ で不純物系は $d, d^{\dagger}$ という演算子で記述され $n = d^{\dagger} d$ という書き方をしている。更に U, J はそれぞれクーロン及び交換相互作用を示し、二つの系 (c と d) は V で相互作用を行なう。

この系に対して Hartree-Fock 近似を行なえば通常の二時間グリーン関数に対して、

$$\langle d_{m\sigma} | d_{m\sigma}^+ \rangle = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{1}{\omega - E_{m\sigma} - \Sigma(\omega)}, \quad (2.2)$$

$$\langle c_{\mathbf{k}\sigma} | c_{\mathbf{k}\sigma}^+ \rangle = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{1}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}}} + \frac{t(\omega)}{(\omega - \epsilon_{\mathbf{k}})^2} \right], \quad (2.3)$$

ここで

$$\Sigma(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{|V_{\mathbf{m}\mathbf{k}}|^2}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}}} \simeq -i\Delta; \Delta = \pi N(0) \langle V^2 \rangle, \quad (2.4)$$

$$t(\omega) = \sum_{\mathbf{m}} |V_{\mathbf{m}\mathbf{k}}|^2 \langle d_{m\sigma} | d_{m\sigma}^+ \rangle, \quad (2.5)$$

という解を得る。

更に (2.2) 式中の $E_{m\sigma}$ は

$$E_{m\sigma} = \epsilon_m^d + (U-J) \sum_{\ell \neq m} \langle n_{\ell\sigma} \rangle + U \sum_{\ell} \langle n_{\ell-\sigma} \rangle, \quad (2.6)$$

で定義された量である。

さて簡単のために d 電子は 5 重に縮退している ($\epsilon_m^d = \epsilon^d$) とすると (2.2) 式より

$$\langle n_{\sigma} \rangle \equiv \langle n_{m\sigma} \rangle = \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \mathcal{I}_m \psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\beta\Delta}{2\pi} + i \frac{\beta E_{\sigma}}{2\pi} \right), \quad (2.7)$$

という形で $\langle n_{\sigma} \rangle$ が決まる。(Appendix を見よ。) ここで $\psi(z)$ は di-gamma 関数, さらに

$$E_{\sigma} = \epsilon^d + 4(U-J) \langle n_{\sigma} \rangle + 5U \langle n_{-\sigma} \rangle, \quad (2.8)$$

は不純物の共鳴準位である。

次に (2.7) の低温での振舞いをみるために,

$$\psi \left(\frac{1}{2} + Z \right) \simeq \ln Z + \frac{1}{24 Z^2},$$

という漸近展開を用いると ($\langle n_{\sigma} \rangle = \langle n_{-\sigma} \rangle = \langle n \rangle$ の時)

$$\langle n \rangle = \langle n \rangle_0 + b T^2, \quad (2.9)$$

$$\langle n \rangle_0 = \frac{1}{\pi} \cot^{-1} \frac{E_0}{\Delta}, \quad (2.10)$$

$$b = \frac{\pi^3 E_0}{3\Delta}, \quad \frac{\rho_d^2(0)}{1+U_1 \rho_d(0)}, \quad (2.11)$$

で $\langle n \rangle$ が求まる。この時、 E_0 は $T=0$ での E の値であり、 U_1 、 $\rho_d(0)$ は、

$$U_1 = 9U - 4J,$$

$$\rho_d(0) = \frac{\Delta}{\pi} \cdot \frac{1}{E_0^2 + \Delta^2}, \quad (2.12)$$

で定義された量である。勿論この $\rho_d(0)$ は $T=0$ における共鳴準位の状態密度という物理的意味をもち、関係式 (2.10) は Anderson¹²⁾ が導いたものに他ならない。

§ 3 電気抵抗と帯磁率及び比熱

i) 不純物散乱による電気抵抗は (2.5) 式の t -matrix を用いて

$$\begin{aligned} R &= \frac{m^* c}{n e^2} \left[-\mathcal{I} \operatorname{Im} t(0) \right] \\ &= \frac{m^* c}{n e^2 \pi N(0)} \cdot \sin^2 \theta, \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$\cot \theta = \frac{E}{\Delta}; \quad E = E_\sigma = E_{-\sigma}, \quad (3.2)$$

という形に書ける。この (3.1) 式は Friedel の電気抵抗—phase shift の関係式を有限温度に拡張したものである。

前節の $\langle n \rangle$ に対する展開を用いて (3.1), (3.2) 式より電気抵抗に対する低温での表式を求めると

$$R = \frac{10 m^* c \Delta}{n e^2 N(0)} \cdot \rho_d(0) \left[1 - \frac{2}{3} \pi^4 \left(\frac{E_0}{\Delta} \right)^2 \frac{U_1 \rho_d^3(0)}{1+U_1 \rho_d(0)} \cdot T^2 \right]$$

$$= \frac{10 m^* c}{n e^2 \pi N(0)} \cdot \sin^2 \pi \langle n \rangle_0 \left[1 - \frac{2 \pi E_0^2 U_1}{3 \Delta^5} \cdot \frac{\sin^6 \pi \langle n \rangle_0 \cdot T^2}{U_1 \left(1 + \frac{U_1}{\pi \Delta} \sin^2 \pi \langle n \rangle_0 \right)} \right], \quad (3.3)$$

という形となり，これはまさに (1.1) 式と同じである。

ii) 帯磁率

帯磁率を求めるには Hamiltonian に σh (ここで $h = \frac{1}{2} g \mu H_z$) という，Zeemann 項を入れて計算すればよく，前節と同様に 5 重に縮退した不純物準位を考えれば (2.7)，(2.8) 式より

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle n_\sigma \rangle}{\partial h} = & -\frac{\beta}{4 \pi^2} \left[\psi' \left(\frac{1}{2} + \frac{\beta \Delta}{2 \pi} + i \frac{\beta E_\sigma}{2 \pi} \right) + \psi' \left(\frac{1}{2} + \frac{\beta \Delta}{2 \pi} - i \frac{\beta E_\sigma}{2 \pi} \right) \right] \\ & \times \left\{ \sigma + 4(U-J) \frac{\partial \langle n_\sigma \rangle}{\partial h} + 5 U \frac{\partial \langle n_{-\sigma} \rangle}{\partial h} \right\}, \quad (3.4) \end{aligned}$$

という関係式を得るが，この (3.4) 式と $\sigma \rightarrow -\sigma$ とした式を couple させて解く事が出来る。 $h \rightarrow 0$ の極限を考えれば帯磁率は有限温度の時に

$$\chi_d = \left(\frac{1}{2} g \mu \right)^2 10 \rho_d(T) / 1 - U_2 \rho_d(T), \quad (3.5)$$

ここで

$$U_2 = U + 4J,$$

$$\rho_d(T) = \frac{\beta}{4 \pi^2} \left[\psi' \left(\frac{1}{2} + \frac{\beta \Delta}{2 \pi} + i \frac{\beta E}{2 \pi} \right) + \psi' \left(\frac{1}{2} + \frac{\beta \Delta}{2 \pi} - i \frac{\beta E}{2 \pi} \right) \right], \quad (3.6)$$

であり $T = 0^\circ \text{K}$ での analogy で考えれば，この $\rho_d(T)$ は有限温度の時の共鳴準位の状態密度という意味を有するであろう。

抵抗の計算の時と同様に低温での展開を考えれば，まず (3.6) 式より

$$\psi' \left(\frac{1}{2} + z \right) \simeq \frac{1}{z} - \frac{1}{12 z^3},$$

という漸近展開を用いて

$$\rho_d(T) \simeq \rho_d(0) + r T^2, \quad (3.7)$$

$$r = -\frac{\pi^4 \rho_d^3(0)}{3 \Delta^2} \left[\frac{2 E_0^2 U_1 \rho_d(0)}{1 + U_1 \rho_d(0)} + (\Delta^2 - 3 E_0^2) \right], \quad (3.8)$$

したがって

$$\chi_d(T) = \chi_d(0) + \left(\frac{1}{2} g \mu \right)^2 \cdot \frac{10 r}{(1 - U_2 \rho_d(0))^2} \cdot T^2, \quad (3.9)$$

$$\chi_d(0) = \left(\frac{1}{2} g \mu \right)^2 \cdot 10 \rho_d(0) / 1 - U_2 \rho_d(0), \quad (3.10)$$

と展開され (1.2) 式を再現するわけである。

この帯磁率の高温での振舞いに関しては最後の節でパラメーターの評価とともに論ずることとする。

iii) 比 熱

比熱は Kjollerstrom et. al. と Klein-Heeger¹³⁾ とによって低温での振舞いが計算されているので繰返しをせずに結果のみ示すと

$$c - c_{\text{host}} = \frac{10 \pi^2}{3} \cdot T \rho_d(0) [1 - \alpha], \quad (3.11)$$

であり α は host band の性質を表わすパラメータで Klein-Heeger により導入されたものである。

§ 4 パラメーターの実験結果による決定

まず、このモデルの典型であると思われる Al 中の Mn 不純物について、精度の高い実験が最近行なわれているので、これ等の実験結果^{4) 6) 7) 8)}を用いて § 2, § 3 において用いたパラメーターを決定する事を試みた。用いた実験結果を次に示す。

$$R(0)_{\text{obs}} = 7.0 \mu\Omega / \text{at \% Mn} \quad 6)$$

$$\left(\frac{R(0) - R(T)}{R(0)} \right)_{\text{obs}} = 3.56 \times 10^{-6} T^2 \quad 4)$$

$$\chi(0)_{\text{obs}} = 14.6 \times 10^{-4} \text{ emu/mol Mn} \quad 7)$$

$$\left(\frac{\chi(0) - \chi(T)}{\chi(0)}\right)_{\text{obs}} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ T}^2 \quad 8)$$

$$\frac{(C - C_{\text{host}})_{\text{obs}}}{T} = 44 \text{ mJ/mol deg}^2 \text{ Mn} \quad 7)$$

以上の結果を (2.8) (2.10) (2.12) (3.3) (3.9) (3.10) (3.11) 式に代入して用いたパラメーターを決定する事が出来る。又 Al-Mn 稀薄合金と同じく低温における電気抵抗, 帯磁率が T^2 に比例して変化する事が見出されている Au-V 稀薄合金について, 次に示す実験値を用いてパラメーターを決定する。

$$R(0)_{\text{obs}} = 15.0 \mu\Omega / \text{at \% V} \quad 14)$$

$$\left(\frac{R(0) - R(T)}{R(0)}\right)_{\text{obs}} = 11.1 \times 10^{-6} \text{ T}^2 \quad 14)$$

$$\chi(0)_{\text{obs}} = 47 \times 10^{-4} \text{ emu/mol V} \quad 15)$$

$$\left(\frac{\chi(0) - \chi(T)}{\chi(0)}\right)_{\text{obs}} = 22.2 \times 10^{-6} \quad 15) 11)$$

$$\frac{(C - C_{\text{host}})_{\text{obs}}}{T} = 63 \text{ mJ/mol deg}^2 \quad 16)$$

こうして決定したパラメーターの値を表 1 に示す。但し, このパラメーター決定の際伝導電子の有効質量を自由電子とくらべて 1.6 倍にして用いた。この値はこれ等金属のフェルミ面に関する実験結果等よりみて適切であると思われる。

表 1

	Al-Mn	Au-V
$\rho_d(0)$ ($\mu\Omega$)	7.58	7.28
Δ (eV)	0.031	0.034
E_0 (eV)	-0.0187	0.018
U (eV)	0.0132	0.0116
J (eV)	0.0128	0.0109

ϵ_d (eV)	-0.064	-0.0003
$\langle n_0 \rangle$	0.67	0.35
α	0.75	0.65

§ 5 結 論

上述の計算結果およびパラメータの決定より帰結する事は、Al系合金に関して、我々が序論で述べた如くに non-magnetic な不純物によって引き起される抵抗極小であるという仮定は少くとも定性的には説明された訳である。これからの我々が近似の改良という立場からどの様な方向に進むにせよ、その基礎となる Hartree-Fock 解の性質を十分吟味しておく事は必要な事であると思われる。そこで我々の今迄の解析からどの様な physical image が作れるかを考えてみよう。

Al-Mn系では $T=0^\circ\text{K}$ での共鳴準位が Fermi 面のすぐ下に在り Fermi 面をはさんで比較的 sharp な resonance level を形成している。そこで伝導電子はこの resonance level にある d 電子によって resonance scattering を受ける。したがって電気抵抗等は比較的大きな変化を起す、という事である。

我々がここで云う non-magnetic な不純物はどういう意味において単なるポテンシャル源とは異なり、伝導電子には resonance scattering を与える（内部自由度を有する）不純物であり、抵抗極小もこの性質と密接に結びついている。

Au-V系に関しても我々は essential には Al-Mn系と同一視してよいのではないかと考えているが、 α が大きな値をとるとは考えにくいのでこの辺の事情は更に詳しく検討を要するであろう、が我々の picture によればこの物質は Al-Mn の時とは逆に Fermi 面のすぐ上に resonance level があるものの典型という事になり、物理量が resonance scattering の強い影響を受けるといふ点に関しては全く同じである。

この様な mechanism で説明可能であろうと我々の考える物質は上記の Al-Mn, Al-Cr, Au-V₂, の他に Cu-Co, Au-Co があげられる。その理由は残留抵抗が比較的大きく (Friedel formula があてはまり) 高い T_k の物質で

あると考えられているからである。

更に我々の考え方をおし進めると resonance scattering が抵抗極小の原因となる物質は他にも多く存在すると考えられるが、ただ温度が高い領域では resonance scattering は格子振動の影響で消されてしまうので minimum が見えなくなっているのではないと思われる。

さて低温での帯磁率の振舞いは § 3 で示した通りであるが、定性的な性質を調べるために (3.5) 式で分母の $U_2 \rho_d(T)$ を 1 に較べて落せば

$$\chi_d(T) \simeq \left(\frac{1}{2} g \mu\right)^2 \cdot 10 \rho_d(T), \quad (5.1)$$

となり、これは spin-fluctuation 理論のものと同様な性質を持っており、最近の Schotte-Schotte¹⁷⁾ の数値計算によれば (彼らが spin-fluctuation を論じているわけではないが) 広い温度領域にわたって Curie-Weiss の法則を与えているが、これは丁度実験結果を与えるものである。勿論 (5.1) 式の様に近似しなくても (3.5) 式は高温展開を行えば明らかな様に、この温度領域での leading term は Curie-law を与える。

以上の如くして我々の視点から、ある種の稀薄合金の性質を説明し得た訳である。この先我々はこの論文で行なった Hartree-Fock の結果を踏まえて、non-magnetic impurity への spin-fluctuation の影響を考察するが、この場合序論で述べた様に帯磁率の温度変化が実験値と逆に出るという事では困るわけで、彼等とは異なった方法でこの効果を取り入れねばならないが、Hartree-Fock からのズレは小さいという報告 (χ に関して)¹⁸⁾ もあり、本質的な部分はこの論文での解析から離れることは余りあるまいと思われる。

最後に有益な議論をして戴いた高野文彦、沢田克郎両教授、および適切なコメントをして下さった東北大学の糟谷忠雄教授に感謝致します。

Appendix

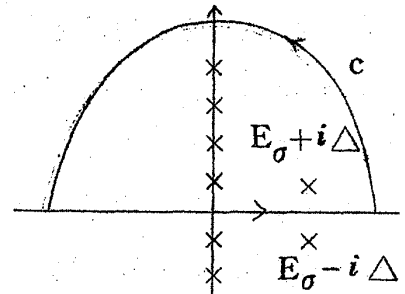
ここでは (2.7) 式の導出を簡単に行なっておく。まず (2.2) 式より

$$\langle n_\sigma \rangle = \frac{\Delta}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f(\omega) \frac{1}{(\omega - E_\sigma)^2 + \Delta^2}$$

であり, この関数の poles は $\omega_m = (2m+1)\pi\beta^{-1}$ と $\omega = E_\sigma \pm i\Delta$ となり $|\omega| \rightarrow \infty$ での発散の困難は無いので図の様な path を選べば

$$\mathcal{R}_{es}(\omega = \omega_m) = \frac{1}{-\beta\{(\omega_m - E_\sigma)^2 + \Delta^2\}},$$

$$\mathcal{R}_{es}(\omega = E_\sigma + i\Delta) = (2i\Delta)^{-1} f(E_\sigma + i\Delta)$$



したがって

$$\langle n_\sigma \rangle = 2i\Delta \left\{ -\beta^{-1} \sum_{m \geq 0} \frac{1}{(\omega_m - E_\sigma)^2 + \Delta^2} + \frac{1}{2i\Delta} f(E_\sigma + i\Delta) \right\},$$

これを di-gamma 関数で書いて

$$\psi(z) = \psi(1-z) - \pi \cot \pi z,$$

という関係式を用いれば (2.7) 式を得る。

references

- 1) J.Kondo, Prog. Theor. Phys. 32 (1964), 37.
 - 2) T.Kasuya, Prog. Theor. Phys. 16 (1956), 45.
 - 3) J.Friedel, Nuovo Cimento suppl. VI (1958), 287.
 - 4) A.D.Caplin and C.Rizzuto, Phys. Rev. Letters 21 (1968), 746.
 - 5) J.R.Schrieffer, J.Appl. Phys. 38 (1967), 1143.
 - 6) G.Boato, M.Bugo and C.Rizzuto, Nuovo Cimento 45 (1966), 226.
 - 7) R.Aoki and T.Ohtsuka, J.Phys. Soc. Japan 26 (1969), 651.
 - 8) F.T.Hedgecock and P.L.Li, Phys. Rev. B2 (1970), 1342.
 - 9) H.Suhl, Phys. Rev. Letters 19 (1967), 442.
 - 10) N.Rivier and M.J.Zuckermann, Phys. Rev. Letters 21 (1968), 904.
- N.Rivier, M.J.Zuckermann and M.^vSunjić, Phys. Letters 28A

(1969), 492.

- 11) L.Dworin, Phys. Rev. Letters 26 (1971), 1372.
- 12) P.W.Anderson, Phys. Rev. 124 (1961), 41.
- 13) B.Kj"ollerstr"om, D.J.Scalapino and J.R.Schrieffer, Phys. Rev. 148 (1966), 665.
A.P.Klein and A.J.Heeger, Phys. Rev. 144 (1966), 458.
- 14) K.Kume, J.Phys. Soc. Japan 23 (1967), 1226.
- 15) J.E.Van Dam and P.C.M.Gubbens, Phys. Letters 34A (1971), 185.
- 16) F.J.du Chaternier and J.de Nobel, Physica 32 (1966), 561.
- 17) K.D.Schotte and U.Schotte, to be published in Phys. Rev.
- 18) B.Kj"ollerstr"om, Phys. Stat. Sol. (b) 43 (1971), 203.