

磁性不純物を含む超伝導体理論

東教大・理 町 田 一 成

井 上 忠 也

柴 田 文 明

(8 月 1 9 日 受 理)

§ 1. 序 論

Abrikosov—Gorkov¹⁾の研究以後超伝導体中の磁性不純物の影響に関して多くの研究が成されている。初期のものは別として最近では所謂 Kondo 効果²⁾を取り入れて超伝導体中の不純物による bound state がどうなっているかという点に興味をそそがれている。^{3)~12)} ギャップの中における bound state が s-d integral J の関数としてどういう変化を示すかという事は最近の研究の動向を見れば一つの方向にまとまりつつある様に思われる。即ち, Green関数を用いた Zittartz—Müller—Hartmann⁸⁾の解と分散公式を用いた Fowler—Maki II⁹⁾の結果は定性的に Soda, Matsuura—Nagaoka³⁾の結果に一致している。しかしながら J が反強磁性的な場合 ($J > 0$ と我々は定義する。) には Nagaoka—Matsuura¹²⁾が指摘するようにあいまいな点が残されており, 問題が片付いたと云える段階ではない。

更に近似法に立ち返ってみれば Green 函数法¹³⁾, 分散公式による方法¹⁴⁾二つながら実験事実を定性的には説明してはいるが (normal dilute alloy の場合) 定量的な一致を得るまでには到っていない。

こういう現状を考えれば normal case で有限温度の場合に実験をかなりの程度にまで説明している anomalous Green 関数の手法を超伝導体に拡張してこの問題を調べ直す必要があると思われる。この為に original Takano—Ogawa 理論¹⁵⁾を改良した Kurata¹⁶⁾の手法を超伝導体に拡張する。我々の理論は以下に記す2つの特徴を持っている; ① 理論の中に導入される self-consistent field は Gorkov field と consistent である。② 上述した大部分の理論が共通して持っているあいまいさ, 即ち unphysical sheet が我々の場合は存在しないので, 解は一意的に決定される。

Bound state の他に興味のある量は磁性不純物による T_c の変化の問題である。このテーマも多くの人によって吟味されたが^{17)~22)} 中には T_c が上るといふ例もあり、^{20), 21)} これは明らかにおかしいわけであり、この点に関しても我々の視点からの吟味が成される。

§ 2 で問題の定式化を行ない、bound state の振舞いに関しては § 3 で吟味がなされる。更に § 4 において T_c の変化を調べ § 5 で結果の議論を行なう。

尚、この論文を通じて反強磁性的 J ($J > 0$) の場合に話を限ることを注意しておく。

§ 2 問題の定式化

超伝導状態にある s-d 交換相互作用を持った系は次の Hamiltonian で記述される。

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\alpha\beta} J(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|) c_{\mathbf{k}\alpha}^+ (\alpha|\sigma|\beta) c_{\mathbf{k}'\beta} \cdot \mathbf{S} - \Delta \sum_{\mathbf{k}} (c_{\mathbf{k}\uparrow}^+ c_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ + \text{h.c.}) \quad (2.1)$$

ここで Δ は

$$\Delta = g' \sum_{\mathbf{k}} \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^+ c_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ \rangle = g' \sum_{\mathbf{k}} \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \quad (2.1')$$

で定義される。

以下の定式化は、系が超伝導状態になっていることを除けば、Kurata¹⁶⁾ と全く同じなので、簡単に概略だけを記そう。notation は、したがって Kurata のものと同じである。

まず localized spin 演算子を quasi-Fermion に変換する：

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} d_{\alpha}^+ (\alpha|\boldsymbol{\sigma}|\beta) d_{\beta} \quad (2.2)$$

次に変換された Hamiltonian に対して一般化された Hartree-Fock 近似を施す。すると次の様な二時間 Green 函数に対する運動方程式を得る：

$$G_{0\mathbf{k}}^{-1} G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} + \hat{n} \cdot \hat{h}_{\mathbf{k}'} = \frac{\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}}{2\pi} \quad (2.3)$$

ここで

$$\hat{G}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \begin{pmatrix} \langle c_{\mathbf{k}\mu} | c_{\mathbf{k}'\mu}^+ \rangle & \mu \langle c_{\mathbf{k}\mu} | c_{-\mathbf{k}'-\mu} \rangle \\ \mu \langle c_{-\mathbf{k}-\mu}^+ | c_{\mathbf{k}'\mu}^+ \rangle & \langle c_{-\mathbf{k}-\mu}^+ | c_{-\mathbf{k}'-\mu} \rangle \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

$$\hat{\Gamma}_{\mathbf{k}'} = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \begin{pmatrix} \langle d_{\mu} | c_{\mathbf{k}'\mu}^+ \rangle & \mu \langle d_{\mu} | c_{-\mathbf{k}'-\mu} \rangle \\ \mu \langle d_{-\mu}^+ | c_{-\mathbf{k}'\mu}^+ \rangle & \langle d_{-\mu}^+ | c_{-\mathbf{k}'-\mu} \rangle \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

$$\hat{G}_{0\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} \omega - \epsilon_{\mathbf{k}} & \Delta \\ \Delta & \omega + \epsilon_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}^{-1} \quad (2.6)$$

更に $\hat{n}$ は一般化された Hartree-Fock 近似での anomalous な平均値である。

$$\hat{n} = \begin{pmatrix} \psi & -\varphi \\ -\varphi^* & -\psi^* \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

$$\varphi = \frac{J}{2N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma=\pm} \langle c_{\mathbf{k}\sigma} \sigma d_{-\sigma} \rangle \quad (2.8)$$

$$\psi = \frac{J}{2N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma=\pm} \langle d_{\sigma}^+ c_{\mathbf{k}\sigma} \rangle$$

次に、 $\hat{\Gamma}_{\mathbf{k}}$ に対する運動方程式を立てると

$$\omega \cdot \hat{\Gamma}_{\mathbf{k}} + \hat{m} \sum_{\ell} G_{\ell\mathbf{k}} = 0 \quad (2.9)$$

$$\hat{m} = \begin{pmatrix} \psi^* & -\varphi \\ -\varphi^* & -\psi \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

(2.3) (2.4) から t-matrix を求めると、

$$t = \hat{n} \cdot \hat{m} (\omega - \hat{F} \hat{n} \hat{m})^{-1} \quad (2.11)$$

ここで t -matrix は

$$\hat{G}_{kk'} = \frac{\delta_{kk'}}{2\pi} \hat{G}_{0k} + \frac{1}{2\pi} \hat{G}_{0k} \cdot \hat{t} \cdot \hat{G}_{0k'} \quad (2.12)$$

で定義される。又

$$\hat{F} = \sum_k \hat{G}_{0k} \quad (2.13)$$

$\hat{n}$, $\hat{m}$ に対する self-consistent 方程式は, まず (2.10) から

$$\hat{m} = \frac{J}{N} \sum_k \mathcal{J}_\omega [\hat{F}_k] = -\frac{J}{2\pi N} \hat{n}^{-1} \mathcal{J}_\omega [\hat{t}(\omega) \hat{F}(\omega)],$$

or

$$\hat{n} \cdot \hat{m} = -\frac{1}{2\pi} \cdot \frac{J}{N} \mathcal{J}_\omega [\hat{t}(\omega) \cdot \hat{F}(\omega)] \equiv \Gamma \quad (2.14)$$

ここで

$$\Gamma \equiv |\psi|^2 + |\varphi|^2 \quad (2.15)$$

(2.14) の両辺に $\begin{pmatrix} 1 & \pm 1 \\ \pm 1 & 1 \end{pmatrix}$ 倍すると⁷⁾

$$\Gamma \begin{pmatrix} 1 & \pm 1 \\ \pm 1 & 1 \end{pmatrix} = -\frac{1}{2\pi} \cdot \frac{J}{N} \cdot \mathcal{J}_\omega [(t_1 \pm t_2)(F_1 \pm F_2) \begin{pmatrix} 1 & \pm 1 \\ \pm 1 & 1 \end{pmatrix}] \quad (2.16)$$

ここで $t_1(t_2)$ は t -matrix の対角 (非対角) 要素である。 $F_1(F_2)$ も同じで, $\hat{F}$ の対角 (非対角) 要素である。

(2.16) からそれぞれの行列要素を比較して,

$$\Gamma = -\frac{1}{2\pi} \cdot \frac{J}{N} \mathcal{J}_\omega [(t_1 \pm t_2)(F_1 \pm F_2)] \quad (2.17)$$

を得る。ここで複号同順である。この二つの方程式は order parameter Δ を $-\Delta$ にするともう一方の式になるので以下では (2.17) の (一) sign の方程式を取り扱うことにする。

即ち

$$\Gamma = -\frac{1}{2\pi} \cdot \frac{J}{N} \mathcal{J}_\omega [F(\omega) t(\omega)]$$

或いは,

$$1 = - \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{J}{N} \mathcal{F}_\omega \left[\frac{F(\omega)}{\omega - \Gamma F(\omega)} \right] \quad (2.18)$$

ここで

$$F(\omega) = F_1(\omega) - F_2(\omega) = (\omega + \Delta) \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\omega^2 - \epsilon_{\mathbf{k}}^2 - \Delta^2} \quad (2.19)$$

$$t(\omega) = t_1(\omega) - t_2(\omega) = \frac{\Gamma}{\omega - \Gamma F(\omega)} \quad (2.20')$$

self-consistent 方程式 (2.18) は, $\Delta \rightarrow 0$ の極限で Kurata の normal 状態での式に行く。

§ 3. 束縛状態の位置

この節では Gap 内の束縛状態の位置を調べよう。それは t -matrix (2.20) の pole で与えられるが、その時 Γ も知らねばならない。

t -matrix の pole を決める式は (2.20) から

$$\omega = \Gamma F(\omega) \quad (3.1)$$

Δ で ω と Γ を normalize すると

$$y = \Gamma' \frac{1-y}{\sqrt{1-y^2}} \quad \text{for } |y| < 1 \quad (3.2)$$

ここで

$$y \equiv \omega / \Delta, \quad \Gamma' \equiv \pi \rho \Gamma / \Delta$$

次に (2.18) から Γ' と J との関係を知る。この self-consistent 方程式を解析的に $T=0$ で解くことは一般には難しいので数値的に解くことにする。 $T=0$ で (2.18) は、次の様に書ける。

$$1 = - \frac{\rho J}{2\pi} \int_{-\Delta}^{\Delta} d\omega \sqrt{\frac{\omega+\Delta}{\omega-\Delta}} \left(\frac{1}{\omega + i\pi\rho\Gamma \sqrt{\frac{\omega+\Delta}{\omega-\Delta}}} + \frac{1}{\omega - i\pi\rho\Gamma \sqrt{\frac{\omega+\Delta}{\omega-\Delta}}} \right)$$

$$-\frac{i\rho J}{2N} \int_{-\Delta}^0 d\omega \sqrt{\frac{\Delta+\omega}{\Delta-\omega}} \left(\frac{1}{\omega+i0+\pi\rho\Gamma\sqrt{\frac{\Delta+\omega}{\Delta-\omega}}} - \frac{1}{\omega-i0+\pi\rho\Gamma\sqrt{\frac{\Delta+\omega}{\Delta-\omega}}} \right) \quad (3.4)$$

この数値計算の結果を、図1に示した。

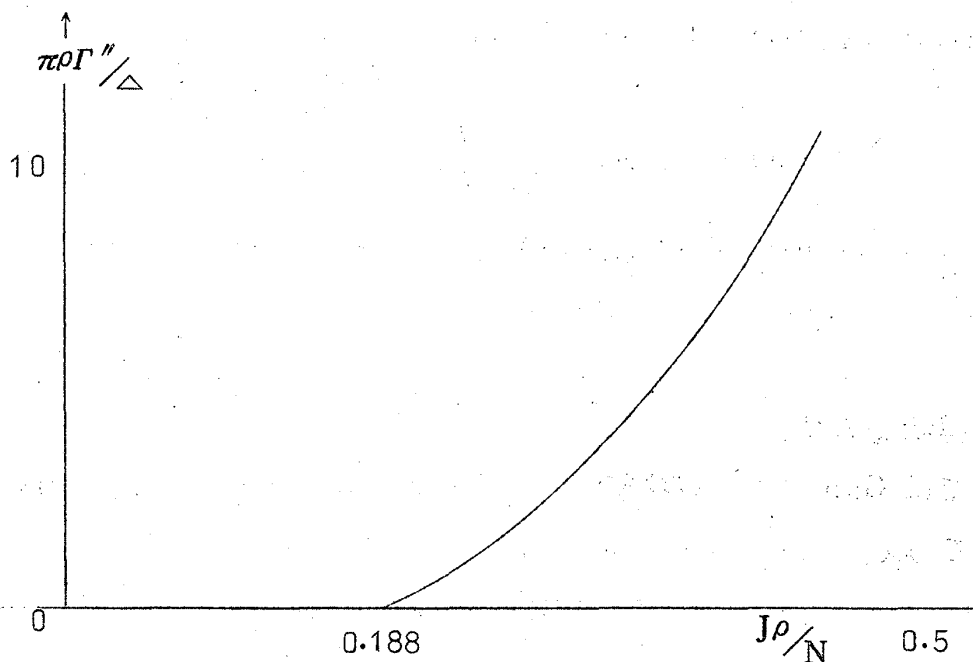


図1. Γ と J との関係 $D/\Delta = 100$ とした時の数値計算

又、 $\Gamma' \rightarrow 0$ の極限では、解析的に解ける：即ち(3.4)で $\Gamma' \rightarrow 0$ とすると

$$1 = -\frac{\rho J}{N} \ln \left| \frac{2D}{\Delta} \right|$$

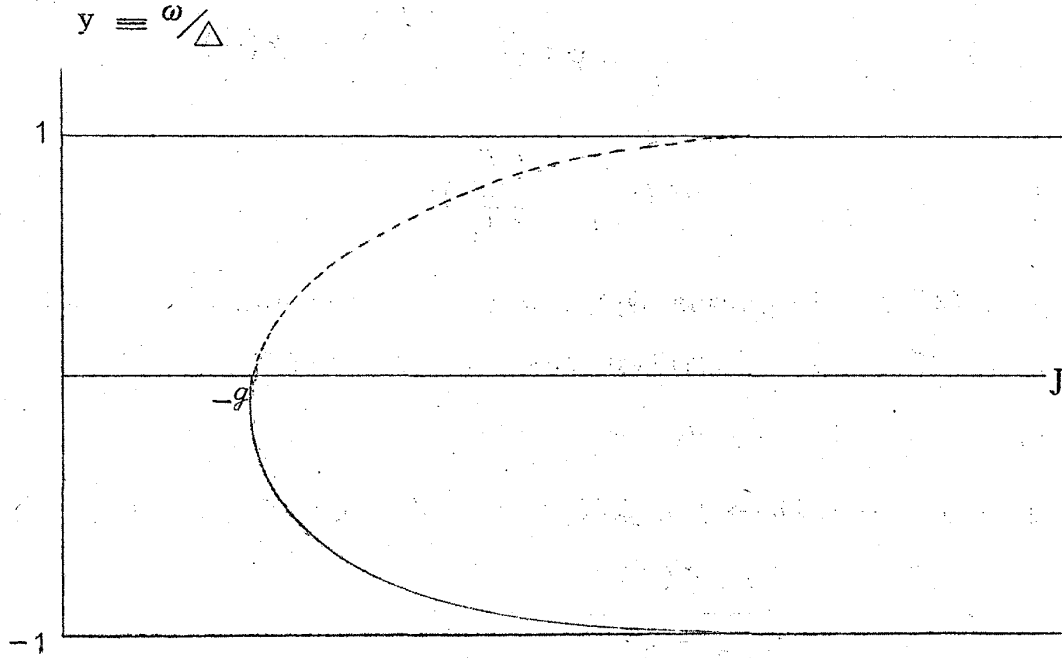
或いは

$$J = -g$$

ここで $\Delta \equiv 2D \exp\left(-\frac{N}{g\rho}\right)$ g は超伝導体の有効結合定数である。

(3.2)と図1から束縛状態の位置の概略を描くことができる。その結果を図2に示した。

束縛状態は $J \sim -g$ でGapの真中に存在し J を大きくしていくとGapの端へ動いて行くことが分かる。我々の解では $J > 0$ の小さな値では束縛状態は無くなっている。


 図2. J の函数としての束縛状態の位置

§ 4. 転移温度 T_c の変化

Gap $-\Delta$ に対する self-consistent eq. (2.1') を用いて転移温度 T_c は次のように与えられる。

$$\ln \frac{T_c}{T_{c0}} = -2\pi T_c \lim_{\Delta \rightarrow 0} \sum_{n=0}^{\infty} \operatorname{Re} \left[\frac{i}{\omega_n^2} t_1(i\omega_n) + \frac{1}{\Delta \omega_n} t_2(i\omega_n) \right] \quad (4.1)$$

ここで T_{c0} は pure な超伝導体の転移温度, t_1 と t_2 はそれぞれ (2.11) で与えられる t -matrix の diagonal と off-diagonal element である。これらを (4.1) に代入すると

$$\ln \frac{T_c}{T_{c0}} = -2\pi T_c \Gamma_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\omega_n (\omega_n + \pi \rho \Gamma_0)^2} \quad (4.2)$$

ここで Γ_0 は normal 状態での Γ の値で

$$\Gamma_0 = \frac{D}{\pi \rho} \exp \left(-\frac{N}{J \rho} \right) \quad (4.3)$$

で与えられる。(4.2) の和をとれば

$$\ln \frac{T_c}{T_{c0}} = -\frac{1}{\pi^2 \rho^2} \left[\frac{1}{\Gamma_0} \left\{ \psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\rho \Gamma_0}{2 T_c} \right) - \psi \left(\frac{1}{2} \right) \right\} - \frac{\rho}{2 T_c} \psi' \left(\frac{1}{2} + \frac{\rho \Gamma_0}{2 T_c} \right) \right] \quad (4.4)$$

ここに $\psi(z)$ は di-gamma 関数, $\psi'(z)$ は tri-gamma 関数である。(4.4) について幾つかの limited case を考えてみよう。

(i) $\rho \Gamma_0 / T_c \rightarrow 0$ のとき

これは $J\rho \rightarrow |g|\rho \rightarrow 0$ の極限であり, 次のようになる。

$$\ln \frac{T_c}{T_{c0}} = -\frac{7 \Gamma_0 \zeta(3)}{4 (\pi T_c)^2} \quad (4.5)$$

ここで $\zeta(z)$ は zeta 関数である。

(ii) $\rho \Gamma_0 / T_c \gg 1$ のとき

(4.4) を漸近展開して leading term をとると次のようになる。

$$\ln \frac{T_c}{T_{c0}} = -\frac{1}{\pi^2 \rho^2 \Gamma_0} \ln \frac{2 r \rho \Gamma_0}{T_c} \quad (4.6)$$

ここで r は Euler 定数である。これらについての discussion は § 5 で行なう。

§ 5 討論及び結論

今迄の計算結果より, まず bound state に関しては① $J > -g$ であれば gap の中に対称的に bound state が出来る; $J \sim -g$ の時に gap の中央に位置し, J が増大するとともに bound state は gap の端の方に動いて行く: ② $J < -g$ の場合には Γ は存在せず, したがって bound state は消滅する, という事が示された訳である。

①の結論は定性的には他の方法と一致しているのではあるが, その bound state の性質に関しては Nagaoka-Matsuura が問題を提起した様に細かい議論を行なわなければならない。即ちこの①の領域で基底状態は singlet, 励起状態は doublet である事が期待されるのであるが $Z-M$ 及びそれと等価な $F-M$, 更に最近の Sato-Maki に到る理論はこの領域で triplet pole を

出しておりこれが重要な問題である。我々はこの論文の中では我々の解がどのような性質を持っているかに関しては何等吟味を行なわなかったのであるが、この点に関する吟味は次の論文で行なうつもりである。

更に②の領域に関して我々の出した結論は最近の研究の方向とは大きく異なる訳であり我々の様に結論する研究はないと云えるであろう。従って細かい議論が必要である。この②の問題に関して、その正当性を吟味するもう一つの手段は classical spin の場合と比較することであるが、残念なことに我々の手法は $S = \frac{1}{2}$ に限られ、 $S \rightarrow \infty$ とすることは現在のところ不可能であるので Shiba²³⁾ の結果と比べることが出来ない。この点に関して混乱の無い様にコメントしておく。Shiba の計算は $0 < J < -g$ で bound state が $S \rightarrow \infty$ のときに存在すると主張しているが、これは我々の計算が $S = \frac{1}{2}$ の時に bound state が存在しないと云っている事とは矛盾しない。即ち、classical spin と quantum spin とは根本的に異なると考えられる場合があり得るからである。こういう意味で $F-MI$ ⁵⁾ で classical limit に行かなかった時とは全く事情が異なるわけである。(F-MI の場合 classical limit に合わないのは Shiba が指摘しているように $\tau(\omega)$ が Suhl 近似¹⁴⁾のもとで有する本質的なものである。)

上記の様なことがらを踏まえて我々の結果を検討してみよう。§3 の計算をみれば解るように $0 < J < -g$ で bound state が存在しない理由は、この領域で Γ が消えてしまうからであるが、更に Γ が消失する理由を考えてみると、これは大略次の如くであろう。即ち我々の self-consistent field はその中に $\langle d_{\uparrow} c_{\downarrow} \rangle$ という形のものを含んでおり、この量が重要な役割を果たしているわけである。ところがこの量はまさに B.C.S 項 Δ と競合する形をしている。したがって $J \geq -g$ であれば s-d の効果が利くが $J < -g$ となると超伝導体の intrinsic な性質が利くので s-d の寄与はおさえられてしまう。一方、Z-M の理論のわく組の中には $\langle c_{\uparrow}^+ c_{\downarrow} S^- \rangle$ という様な超伝導体の bulk な性質とは余りかかわりのない量を含んでいるので、たとえ $J < -g$ となっても s-d 散乱が生じて bound state を残すという事であろう。どちら

の視点が良いかということになれば clear cut なものは無いと云うべきであるが、以下の理由で我々は我々の立場の基礎づけを行なってきたわけである。① Normal dilute alloy の極限で実験結果を略々定量的に説明する。(Kurata 理論)。② その上で導入された self-consistent field は、超伝導体への拡張の際に自然である ($\langle d_{\uparrow} c_{\downarrow} \rangle$ の型)。

この bound state の問題に関して表面的には F-M I と同一であるが、内容は上述のように全く異なることと、Abrikosov⁶⁾ の結果と同じになったが途中の process はやはり異なることを注意しておく。

また我々の解は摂動解にはつながらない事は normal case と同様であり、これが Soda et.al. と $0 < J < -g$ で一致しない理由であろう。

次に T の変化であるが我々の結果はどんな極限の場合にも Abrikosov-Gorkov¹⁾ の結果あるいは Müller, Hartmann-Zittarz²²⁾ の結果とも一致しない。(4.5) より $J \rightarrow 0$ のとき

$$T_{c0} - T_c = \frac{7 \Gamma_0 \zeta(3)}{4 \pi^2 T_{c0}}$$

これは Abrikosov-Gorkov の

$$T_{c0} - T_c = \frac{3}{8} \pi^2 \rho J^2$$

が J^2 で下るのは異なる。この違いは次のような理由による。我々が問題にしているのは、 $T_{c0} < T_k$ の場合であるが ($T_k < T_{c0}$ のときの T_c の下りは perturbation で十分である。), これは $J > -g$ であることを意味し $J \rightarrow 0$ のときは必然的に $g \rightarrow 0$ であり $T_{c0} \rightarrow 0$ となる。従って Abrikosov-Gorkov の場合とは異なる。また (4.6) を $\tau = \ln T_k / T_{c0}$ をつかって書き換えると

$$T_{c0} - T_c = \frac{\tau e^{-\tau}}{2 \tau \rho}$$

となるが、これを Müller Hartmann-Zittarz²²⁾ の $\tau \gg 1$ の場合と比較すると T_c の下りはずっと小さいことがわかる。これらの違いは (2.18) を解く際に、 J の perturbation が許されないため、我々の解が perturbation

とはつながらないことに起因するものである。

以上見て来た様に我々の手法はかなり特徴の有る結論を導き出したが、更に詳細な検討を重ねて行き度いと考えている。

終りに詳しく原稿を読んで適切なコメントをして戴いた高野文彦先生に感謝致します。

References

- 1) A.A.Abrikosov, and L.P.Gorkov, Zh.Eksperim.i. Theor. Fiz. 39 ('60) 1781. Engl. transl. Soviet Phys. JETP 12 ('61) 1243.
- 2) J.Kondo, Prog. Theor. Phys, 32 ('64) 37.
- 3) T.Soda, T.Matsuura and Y.Nagaoka, Prog. Theor, Phys.38 ('67) 551.
- 4) K.Maki, Phys. Rev. 153 ('67) 428.
- 5) M.Fowler and K.Maki, Phys. Rev. 164 ('67) 484
以下 F-M I と引用する。
- 6) A.A.Abrikosov, Zh.Eksperim. Fiz. 55 ('68) 380.
Engl. Transl. Soviet Phys. JETP 28 ('69) 198.
- 7) F.Takano and S.Matayoshi, Prog. Theor. Phys. 41 ('68) 45.
- 8) J.Zittartz and E.Müller-Hartmann, Z.Physik 232 ('70) 11
Z-M と引用する。
- 9) M.Fowler and K.Maki, Phys. Rev. B1 ('70) 181
F-M II と引用する。
- 10) M.Fowler, Prog. Theor. Phys. 43 ('70) 571.
- 11) H.Sato and K.Maki, Prog. Theor. Phys. 44 ('70) 865.
- 12) Y.Nagaoka and T.Matsuura, Prog, Theor. Phys. to be published.
- 13) Y.Nagaoka, Phys. Rev. 138 ('65) A1112.
J.Zittartz and E.Müller-Hartmann, Z.Physik 212 ('68) 380.

- 14) H.Suhl, In: *Rendiconti della Scuola Internaz. di Fisica "Enrico Fermi"* 1966 London: Acad. Press 1967.
- 15) F.Takano and T.Ogawa, *Prog. Theor. Phys.* 35 ('66) 343.
- 16) Y.Kurata, *Prog. Theor. Phys.* 43 ('70) 621.
- 17) S.H.Liu, *Phys. Rev.* 137 ('65) A1209.
- 18) A.Griffin, *Phys. Rev. Letters* 15 ('65) 703.
- 19) M.J.Zuckermann, *Phys. Rev.* 168 ('68) 390.
- 20) K.Maki, *Suppl. of Prog. Theor. Phys*, extra number, 211 ('68)
- 21) S.L.Ginzburg; *Zh.Eksp. Theor. Fiz* 55 ('68) 732
Engl.transl. *Soviet Phys. JETP* 28 ('69) 380.
- 22) E.Müller-Hartmann and J.Zittartz, *Z.Physik* 234 ('70) 58
- 23) H.Shiba, *Prog. Theor. Phys.* 40 ('68) 435.