

硕士学位论文

掺杂近藤晶格的  
行列式量子蒙特卡罗方法研究

Determinant Quantum Monte Carlo Study of  
Doped Kondo Lattice

专 业 材料物理与化学

作 者 魏兰英

导 师 齐卫宏教授、杨义峰研究员

中南大学材料科学与工程学院（系、所）

2014 年 4 月



中图分类号\_\_\_\_\_

UDC \_\_\_\_\_

学校代码 10533

密级 公开

硕士学位论文

**掺杂近藤晶格的  
行列式量子蒙特卡罗方法研究**

Determinant Quantum Monte Carlo Study of  
Doped Kondo Lattice

作者姓名： 魏兰英  
学科专业： 材料物理与化学  
研究方向： 量子蒙特卡罗法模拟  
学院(系、所)： 材料科学与工程  
指导教师： 齐卫宏教授、杨义峰研究员

论文答辩日期\_\_\_\_\_

答辩委员会主席\_\_\_\_\_

中 南 大 学  
2014 年 4 月



## 学位论文原创性声明

本人郑重声明，所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了论文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中南大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我共同工作的同志对本研究所作的贡献均已在论文中作了明确的说明。

申请学位论文与资料若有不实之处，本人承担一切相关责任。

作者签名：\_\_\_\_\_ 日期：\_\_\_\_\_年\_\_\_月\_\_\_日

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者和指导教师完全了解中南大学有关保留、使用学位论文的规定：即学校有权保留并向国家有关部门或机构送交学位论文的复印件和电子版；本人允许本学位论文被查阅和借阅；学校可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用复印、缩印或其它手段保存和汇编本学位论文。

保密论文待解密后适应本声明。

作者签名：\_\_\_\_\_ 导师签名\_\_\_\_\_

日期：\_\_\_\_\_年\_\_\_月\_\_\_日 日期：\_\_\_\_\_年\_\_\_月\_\_\_日



## 掺杂近藤晶格的行列式量子蒙特卡罗方法研究

**摘要:**重费米子材料属于强关联电子体系,很多情况下表现出非常规超导的奇异性质。重费米子材料体现的许多奇异性质一直是人们争论的焦点,近年来越发受到人们的重视。本文采用二维的周期性 Anderson 模型模拟重费米子材料,运用行列式量子蒙特卡罗数值方法求解该模型的杂化过程和掺杂过程。得到的主要结论如下:

(1) 给出了未掺杂近藤晶格的温度-杂化相图,随导带电子和局域 f 电子耦合强度  $V$  的增加,高温下为金属-近藤绝缘体相变,低温下为金属-反铁磁绝缘体-近藤绝缘体的相变,在反铁磁绝缘体区域导带电子和 f 电子表现为轨道选择的绝缘体形为。

(2) 在反铁磁绝缘体区域和近藤绝缘体区域分别用近藤空穴替换掉单个 f 电子,杂化强度受杂质的干涉均表现为衰减的空间分布,导带电子的分布由反铁磁区域的震荡分布变为近藤绝缘体区域的衰减分布,前者的决定因素为导带电子之间的跃迁,后者的决定因素为杂质对导带电子的散射作用。

(3) 近藤绝缘体区域的杂质在谱函数很宽的杂化能隙中引入了局域束缚态,局域束缚态在空间的权重由大到小排序为杂质处的导带电子、最近邻处的 f 电子、最近邻处的导带电子以及次近邻处的 f 电子。随杂质能级分别从正值方向和负值方向增加,局域束缚态均向能隙中心移动。

(4) 杂质对导带电子、杂化强度、局域束缚态分布的干涉局限于最近邻处和次近邻处。

(5) 在近藤绝缘体区域掺入多个杂质时,体系发生绝缘体到金属的相变过程,该相变为不连续的一级相变,相变点在 30% 左右,相变过程中体系的热力学性质始终连续变化,但输运性质将表现出突变。相变的机理为局域束缚态导致的逾渗过程。

图 23 幅,表格 2 个,参考文献 57 篇

**关键词:**周期性 Anderson 模型;行列式量子蒙特卡罗;杂质束缚态;金属-绝缘相变

**分类号:** O4

## Determinant Quantum Monte Carlo Study of Doped Kondo Lattice

**Abstract:** Heavy fermion materials are strongly correlated electron systems and often exhibit unconventional superconductivity. One of the central issues of highly debate is the nature of their various anomalous properties, which in recent years have brought more and more attention. In this thesis, we use the two-dimensional periodic Anderson model to simulate heavy fermion materials and apply determinant quantum Monte Carlo method (DQMC) to solve the model and study the process of hybridization and the effect of doping. Our main conclusions include:

(1) A temperature-hybridization phase diagram in un-doped Kondo lattice. With increasing coupling between conduction electrons and localized f electrons, we find a metal-Kondo insulator phase transition at high temperatures and a metal-antiferromagnetic insulator-Kondo insulator transition at low temperatures. In the antiferromagnetic insulator regime, conduction electrons and f electron exhibit orbital-selective behavior.

(2) In the antiferromagnetic (AFM) insulator regime and the Kondo insulator (KI) regime, when one f electron is removed, we find a spatial damping distribution in the hybridization strength due to interference effect. The spatial distribution of conduction electrons exhibits oscillation character in the AFM regime, while damping feature in the KI regime. The oscillation originates from hopping of conduction electrons, while impurity scattering is responsible for the damping behavior.

(3) In the KI regime, impurity brings about bound states in the central hybridization gap of the spectral function. The weight of bound state is highest at the doped site of conduction electrons and decreases sequentially for the nearest neighbor site of f-electrons and c-electron and the next nearest neighbor f-electron site. When the impurity energy level is moved to the Fermi energy, these bound states move correspondingly toward the gap center.

(4) Impurity's interferences with the distribution of c-electrons, hybridization strength and bound states are restricted at nearest neighbor

and next nearest neighbor sites.

(5) In the KI regime, with more impurities doped into the lattice, the system undergoes a KI-metal phase transition. This transition is a 1<sup>st</sup> order phase transition and the threshold is about 30%. Thermodynamic properties change continuously across the transition, while transport properties change abruptly at the critical point due to percolation.

**23 figures, 2 tables and 57 references.**

**Keywords:** Periodic Anderson model; Determinant Quantum Monte Carlo; Impurity bound state; Metal-insulator transition

**Classification:** O4

# 目录

学位论文原创性声明 .....	I
摘要 .....	II
Abstract.....	III
目录 .....	V
1 绪论 .....	1
1.1 重费米子体系简介 .....	1
1.1.1 重费米子的费米液体行为 .....	1
1.1.2 重费米子的非费米液体行为.....	2
1.1.3 重费米子超导体 .....	2
1.1.4 重费米子材料中的其他奇异性质 .....	3
1.2 重费米子材料掺杂的研究 .....	3
1.2.1 掺杂研究的关键问题.....	4
1.2.2 杂化密度波.....	4
1.3 掺杂导致的近藤绝缘体—金属相变 .....	7
1.4 本文主要的研究内容和研究意义 .....	9
2 周期性 Anderson 模型和行列式量子蒙特卡罗法 .....	10
2.1 周期性 Anderson 模型.....	10
2.2 行列式量子蒙特卡罗法 .....	11
2.3 DQMC 的并行和时间复杂度 .....	14
3 无掺杂近藤晶格的有限温相图.....	16
3.1 无掺杂近藤晶格的态密度和磁性性质 .....	16
3.2 无掺杂近藤晶格的有限温相图.....	20
3.3 本章小结.....	21
4 近藤晶格中单个掺杂的局域扰动 .....	22
4.1 单个掺杂对电子结构的局域干涉 .....	22
4.1.1 导带电子和杂化强度的空间分布 .....	22
4.1.2 与不同模型以及不同选取区域结果比较.....	23
4.1.3 对局域干涉现象的分析.....	24
4.1.4 杂质局域干涉的物理图像 .....	25
4.2 单个掺杂对态密度的影响 .....	26
4.2.1 局域束缚态的出现 .....	26
4.2.2 局域束缚态的前期研究.....	27
4.2.3 局域束缚态的机理 .....	29

---

4.2.4 局域束缚态的性质 .....	30
4.3 本章小结 .....	31
5 有限掺杂的金属—绝缘相变 .....	33
5.1 相变过程 .....	33
5.2 相变的热力学性质 .....	35
5.3 本章小结 .....	36
6 结论 .....	37
参考文献 .....	39
攻读学位期间主要的研究成果目录 .....	43
致谢 .....	44

# 1 绪论

## 1.1 重费米子体系简介

重费米子体系（有时也称为重电子体系）属于凝聚态强关联体系中的一类材料，一般为含有稀土元素（Ce、Yb、U 等具有部分填充的 4f 或 5f 电子壳层的元素）和钢系元素的金属间化合物以及少量 d 电子体系。在温度降到某一临界温度  $T^*$  以下时，测量其比热系数发现比正常态的材料大上数百倍，由金属电子论的知识可知，在温度很低时，金属的电子比热系数可以表示为

$$\frac{C}{T} = \gamma + \beta T^2$$

其中  $\gamma \propto m^*$ ， $m^*$  为电子的有效质量。式中第一项为电子的贡献，第二项为晶格振动（声子）的贡献。低温下晶格振动对比热系数的贡献较小，比热系数与电子的有效质量成正比，也就是说此时的电子有效质量很大（50—1000 倍）。关于重电子的来源，一般认为来源于局域 f 电子的磁矩和导带电子之间强烈的相互作用。高温下它们的耦合作用很弱，低温下很强的相互作用产生了费米面处的共振态，同时 f 电子磁矩对导带电子很强的散射作用使导带电子的运动受到了很大的限制，变得“笨重”起来。有些重费米子体系类似于一个重的巡游电子海一样，可以用朗道的费米液体理论来描述，随后也发现了很多不遵循朗道费米液体理论的，可以用非费米液体理论来描述。

### 1.1.1 重费米子的费米液体行为

朗道将低温下相互作用很强的电子看作“准粒子”，服从费米—狄拉克分布，且表现出集体激发态的性质。很多重费米子体系在低温下都可以看作重费米液体，可以用朗道的费米液体理论来解释。低温下重费米子体系中关联的费米液体态有很多性质，例如：

（1）随温度增加，比热  $C_v$  在  $T^*$  处由上升变为下降，基本符合  $T^3 \ln T$  的规律，可以用以下关系式表示<sup>[1]</sup>

$$\Delta C_v = 0.85 \left( \frac{T}{T_K} \right)^3 \ln \left( \frac{T}{T_K} \right) + O(T^3)$$

其中  $T_K$  为近藤温度。

（2）电阻正比于  $T^2$ ：<sup>[2-3]</sup>

$$\rho = \rho_{max} \left( \frac{T}{\lambda} \right)^2 + O(T^3)$$

(3) 磁化率随温度呈  $T^2$  的变化。<sup>[3-4]</sup>

能带结构在形成重费米子体系时发生了重整化, 强烈的耦合作用使原来相对独立的导带和局域能带在低温下共同形成重电子带, 在费米能处打开了能隙。费米面的结构在重费米子体系形成时也发生了变化。基态的费米气体中电子占据在费米面以下, 费米能以上的占据数为 0, 在  $k_F$  处由 1 突变为 0, 强关联体系中存在排斥的库仑相互作用时, 费米液体中在费米面以下“挤”入一个电子必将使另一个电子被“挤”出费米球, 导致费米能以上也有部分电子占据, 通常用一个重整化因子  $Z$  来表示费米面的改变。<sup>[5]</sup>

### 1.1.2 重费米子的非费米液体行为

在重费米子体系的化合物中掺杂时, 人们发现了超过 50 种材料的性质不能用费米液体理论解释了, 将这些性质统一称为非费米液体行为。人们提出了很多套理论, 但到目前为止大部分的反常现象没有得统一的认识。例如, 在  $YPd_3$  材料<sup>[6]</sup> 中用 U 原子代替掉 20% 的 Y, 低于 20 K (高于  $T_c$ ) 时电阻不再服从  $T^2$  的规律; 比热在 0.8 K~20 K 之间正比于  $\ln T$ , 而不是  $T^3 \ln T$  的规律; 每个 U 原子引入的额外熵的增加在掺 20% 时的值只有掺 30%~50% 时的值的一半。

在重费米子体系的温度-掺杂相图中, 非费米液体区域一般出现在相图的中间靠近较高温度的区域。例如在  $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$  的掺杂相图中, 左下方为自旋密度波相, 下方为超导相, 右下方为费米液体区域, 这三相的边界围成的区域表现为非费米液体行为。有些非费米液体区域是反铁磁-超导-费米液体临界温度以上的区域。当然, 非费米液体区域范围变化很大, 就不再一一列举。

### 1.1.3 重费米子超导体

第一次发现的重费米子超导体是 Andres 发现的  $CeAl_3$  重费米子体系, 它在 0.2 K 时电阻降为 0。而重费米子超导体第一次引起人们广泛的兴趣和关注的事件则是 1979 年 F. Steglich<sup>[7]</sup> 发现了高温重费米子超导体  $CeCu_2Si_2$ , 随后多种重费米子超导体被人们一一发现, 超导体的临界温度也越来越高。

重费米子超导体有许多理论问题难以解决。例如, 重费米子材料中电子的有效质量很大, BCS 的理论中电声耦合机制产生库伯对的超导机制此时并不适用, 有研究认为是自旋涨落导致的重费米子超导。例如某些 Ce 基超导体在加压时会出现超导与反铁磁共存的区域, Ce 原子提供的唯一一个 f 电子在较高温度下参与反铁磁的形成, 在较低温度下参与超导的形成, 那它是如何在共存区同时反映出这两种性质的呢? 人们认为这可能是一种微观机制上的共存, 其机理一直是

尚未解决的问题。例如某些 U 基超导体系中有多个 f 带，与导带电子的杂化强度很大，在加压、掺杂等条件改变时，基态出现了大量的相，它们是各种因素的综合结果，内部机制很复杂。

太多理论上未解决的问题以及各种技术上应用的瓶颈使这类材料的研究是一直炙手可热的方向。

#### 1.1.4 重费米子材料中的其他奇异性质

重费米子体系的奇异性质一直是人们研究的热点和核心问题，例如，低温下 URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 在重费米子形成的特征温度  $T^*$  以下，超导临界温度  $T_c$  以上，随温度的降低比热曲线存在一个突变，是一个二次相变，但这个相变的序参数一直是个未知数，称之为“隐藏序”<sup>[8]</sup>。

近年来，新的实验技术（如扫描隧道显微镜（STM）和扫描隧道谱（STS））被应用到了重费米子材料中，人们已经能够比较直观地观测重电子的结构形态，能够定量地分析导致重电子形成的杂化过程等。实验技术的发展极大地带动了该领域地研究，将来也将在很大程度上影响着研究的进展。

如何从这些丰富多变的量子现象中探讨重费米子物理的本质是理论研究的首要问题，到目前为止理论上的研究也取得了一些成果，如 Qimiao Si 的局域量子临界理论<sup>[9-11]</sup>、Yifeng Yang 根据奈特位移和霍耳系数的普适温度演化行为提出的二流体理论<sup>[12-16]</sup> 以及 Kotliar 采用的 LDA+DMFT 方法的应用等。二流体理论将导带电子和自旋晶格耦合的体系分为两种共存的液体：由自旋晶格构成的自旋液体以及由巡游电子构成的近藤液体，某一温度下某一物理量可以由两种液体的线性组合决定。这种理论可以解释很多奇异行为，也揭示了一些重费米子体系的物理本质。

### 1.2 重费米子材料掺杂的研究

在重费米子材料中，用一个无自旋的原子替换掉一个磁性原子，产生的量子态称为近藤空穴。这种杂质的引入在一定程度上破坏了周期性的晶格结构以及局域的导带电子与自旋晶格的杂化效应，此时观察体系的电子结构或电导率等物理量，将会观察到普通重费米子材料中看不到的现象，最近几年的 STM 等实验证实了这个想法<sup>[17-19]</sup>。

### 1.2.1 掺杂研究的关键问题

理解重费米子材料掺杂后的电子结构是研究重费米子材料物理的基本问题，人们研究的主要方向包括局域扰动<sup>[20-24]</sup>、额外重电子态的产生<sup>[20-25]</sup>、重电子带被破坏时相变的发生<sup>[20, 22-26]</sup>、电阻等输运性质<sup>[22,24-27]</sup>或比热等热力学性质的变化、超导态被破坏<sup>[20-23, 25-26]</sup>等。

重费米子是低温下导带电子受自旋晶格散射产生的，通过什么样的杂化过程产生了重电子态是研究的出发点，挖掘其机理并能促进各种功能材料（例如超导体）的发展是其研究的最终目的。到目前为止的理论研究相对来说比较滞后，基本停留在实验得出某些现象，或提出某些思路后，人们再寻找合适的唯象理论或模型来解释，且对一种现象的观点多种多样，各有利弊，例如隐藏序、STM和点接触谱观察到的现象不同的原因等，很少得到统一的认识。这说明对重费米子奇异性质的研究还有很广阔的空间，同时也说明其中的困难很多。

重费米子材料的研究，包括掺杂的研究，在实验上一直存在很多困难挑战和挑战，这也是对这类材料一直不太了解的重要原因。这些挑战包括如何定性定量地描述形成重费米子材料的杂化的物理过程、如何寻找研究材料的奇异性质的突破口、如何表征掺杂对材料的影响等。这些困难在发展了STM以及ARPES等技术之后得到了一些改善，也取得了一些重要成果，当然这还远远不够，科学家们需要不断地突破实验瓶颈，想办法观测各种我们想看到的这些物理图像，推动理论研究的前进。而理论研究也应该在大胆假设、细心论证的基础上提出更多的预测，发展更多的模型更好地模拟重费米子材料，来指导实验的进行。

### 1.2.2 杂化密度波

为了模型化重费米子材料，如图1-1(a、b)所示，用蓝色小球代表自旋晶格上局域的f电子，红色箭头表现自旋液体海，主要由导带电子提供，低温下它们聚集在f电子周围，屏蔽掉f电子的局域磁矩，形成自旋为0的多体态。在图1-2(b)所给的色散关系图中，高温时（图中所示的19 K），未杂化的导带电子能带分布很宽，如红色点线所示，局域的f电子能带只局限在费米面附近。低温下（图中所示的6 K）导带电子与f电子发生近藤耦合作用形成近藤单态，它们的能带也发生了劈裂，形成两条不相交的重电子带，如蓝色点线所示，这两条能带在原来的交叉点附近打开的带隙称为直接带隙，它代表的是体系的电荷带隙，两条能带实际相距最近的能量带隙称为间接带隙，代表的是体系的自旋带隙。在费米面附近，两条重电子带偏离原来的导带电子能带的能量范围，即 $\Delta_n$ 所指的

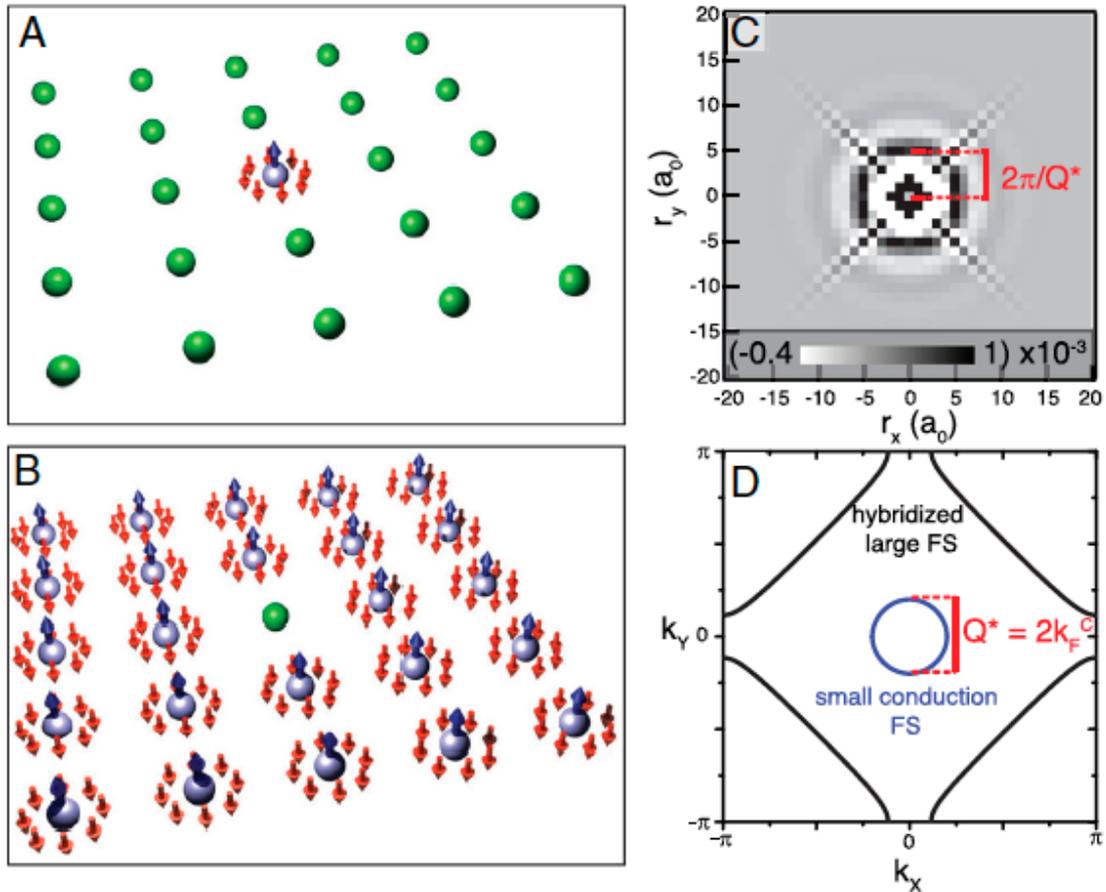


图 1-1 (a) 近藤屏蔽模型图以及近藤共振态, (b) 单个掺杂的模型图  
(c) 杂化密度波示意图, (d) 导带电子的小费米面以及由杂化产生的大费米面。<sup>[17]</sup>

区域大小 (如图 (c) 所示), 称为杂化能隙。显然, 它正比于体系的杂化强度。实验上可以通过测量杂化能隙来反映体系各处的杂化强度随内外部条件的改变, 理论上可以直接通过设定模型中的杂化参数  $V$  来调节杂化强度。

图 1-1 (d) 给出了模型化的重费米子材料的费米面示意图。高温时, 半满的导带电子所形成的费米面为布里渊区中心的球面, 其直径为  $Q^*$ 。低温时, 导带电子与局域  $f$  电子杂化,  $f$  电子参与费米面的形成, 费米面变为与布里渊区有交线的杂化大费米面。当然费米面形状的改变意味相变的发生, 显然此时也发生了从正常金属态到奇异的重费米子态的相变过程。

只存在单个磁性原子而其他的都被非磁性杂质替换时 (如图 1-1(a) 所示), 将形成强烈的单粒子共振, 用 STM 测量其微分电导上出现很尖锐的峰, 我们把它称为近藤共振态。当单个磁性原子被非磁性杂质替换掉时 (如图 (b) 所示), 理论上 (如图 (c) 所示) 分析实空间中单个杂质的杂化强度, 出现了空间震荡效应, 杂质处很小, 近邻处较大, 最大的扰动出现在  $2\rho/Q^*$  处, 这是由未杂化的小费米面决定的。M. H. Hamidian<sup>[17]</sup> 在  $URu_2Si_2$  材料中用 Th 替换掉 1% 的磁

性 U 原子，然后用 STM 方法测量其杂化能隙  $\Delta_h$ ，做傅立叶变换到  $k$  空间，如图 1-2 (a) 所示，出现了杂化强度的震荡，最大扰动同样出现在  $2\pi/Q^*$  处，证实了理论模型分析。掺入单个杂质，使杂化强度像波一样向空间传播，故称之为杂化密度波，它即体现了费米面的信息，也体现了空间杂化的信息，为研究重费米子材料的机理提供了重要的思路。它是首次在实验上直接观察到近腾空穴导致的电子结构图，也是首次定量了杂质附近的杂化强度。最近几年，人们运用这种方法，从理论上和实验上观测其掺杂物理，得到了很多有意思的结论，这些结论或证实了人们对重费米子材料的一些设想，或揭示了更多的物理本质。当然，掺杂的物理图像很复杂，需要更深入的研究。

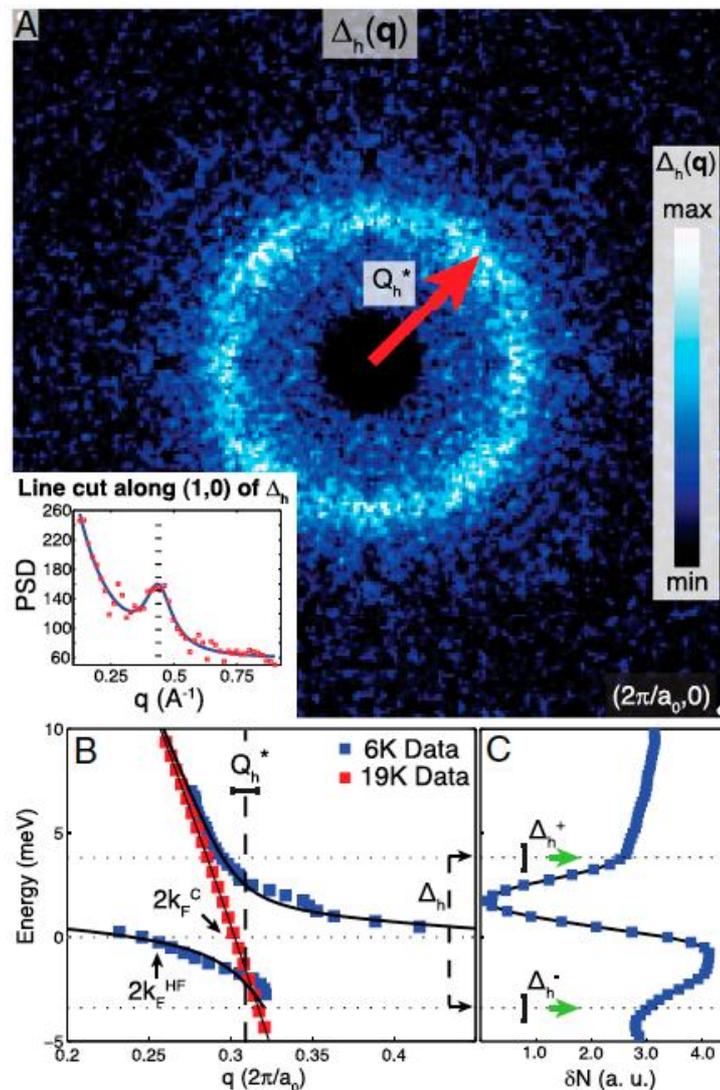


图 1-2 (a) 1%Th 掺杂的  $URu_2Si_2$  杂化能隙傅立叶变换后在  $K$  空间大小分布，  
 (b) 红色点线代表高温下的导带电子能级，蓝色点线代表低温下的重费米子带，  
 (c) 重费米子带的谱函数，绿色箭头之间的区域大小代表杂化能隙。<sup>[17]</sup>

### 1.3 掺杂导致的近藤绝缘体—金属相变

低温下，在重费米子材料的近藤绝缘体态中随机掺入多个杂质，稀释掉磁性原子时，由于材料的强关联特性，多个杂质将彼此非线性地干涉，某个临界杂质含量时，重电子态的关联将被破坏，体系发生相变，杂化产生的近藤能隙消失，体系变为金属态，这就是在近藤绝缘体中掺杂诱导的金属—绝缘相变。

实验上，人们通过在掺杂的过程中测量材料的电阻、磁化率和谱密度等数据来观测这一相变的发生，研究的体系包括  $\text{CeRhSb}_{1-x}\text{Sn}_x$  [28-29],  $\text{CeRh}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Sb}$  [30],  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}$  [31-32] and  $\text{CeNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  [33-34],  $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$  [35-36],  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{NiSn}$  [37]等。以  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}$  体系为例，在图 1-3 中，掺杂较小时，电阻—温度曲线存在一个最小值，这是因为原本由于温度降低而减小的电阻，受到较低温下体系

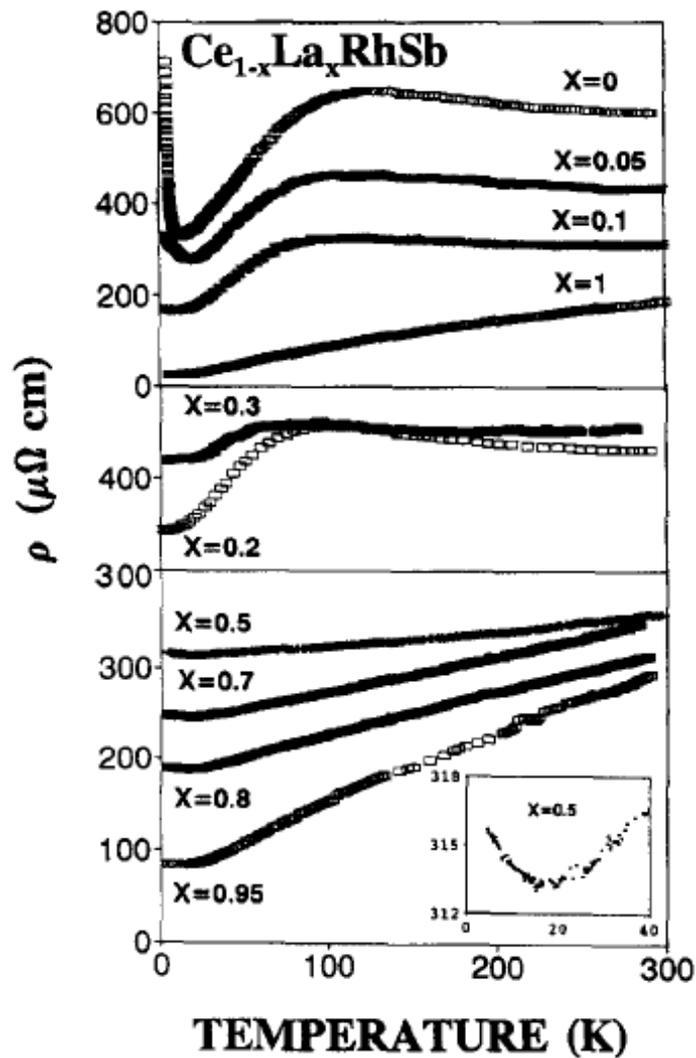


图 1-3  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{RhSb}$  合金掺杂过程中电阻温度曲线，插图为  $x=0.5$  合金的电阻温度曲线。[31]

形成近藤绝缘体，导带电子与 f 电子发生了强烈的耦合，导带电子被自旋晶格散射后运动变得“迟缓”的影响，电阻随温度下降而骤然上升。当掺杂 5% 时，低温下电阻的突变程度被抑制，而掺到 10% 时，电阻不再随温度下降而上升，而是变得比较平坦。当磁性原子完全被替换掉，电阻既不再出现最大值，也不出现突变，此时只剩下巡游的导带电子，温度的升高使其热运动加剧，电阻显然逐渐增大。分析从 10% 到 100% 的低温电阻变化过程，作者得到的结论是相变的连续的二阶相变，从绝缘体行为逐渐过渡到金属行为。

除了实验上的观测外，理论上也对这种相变过程进行了很多的研究，探究相变的机理。P. Schlottmann<sup>[39-44]</sup> 做了一系列的模型（基本采用掺杂的周期性

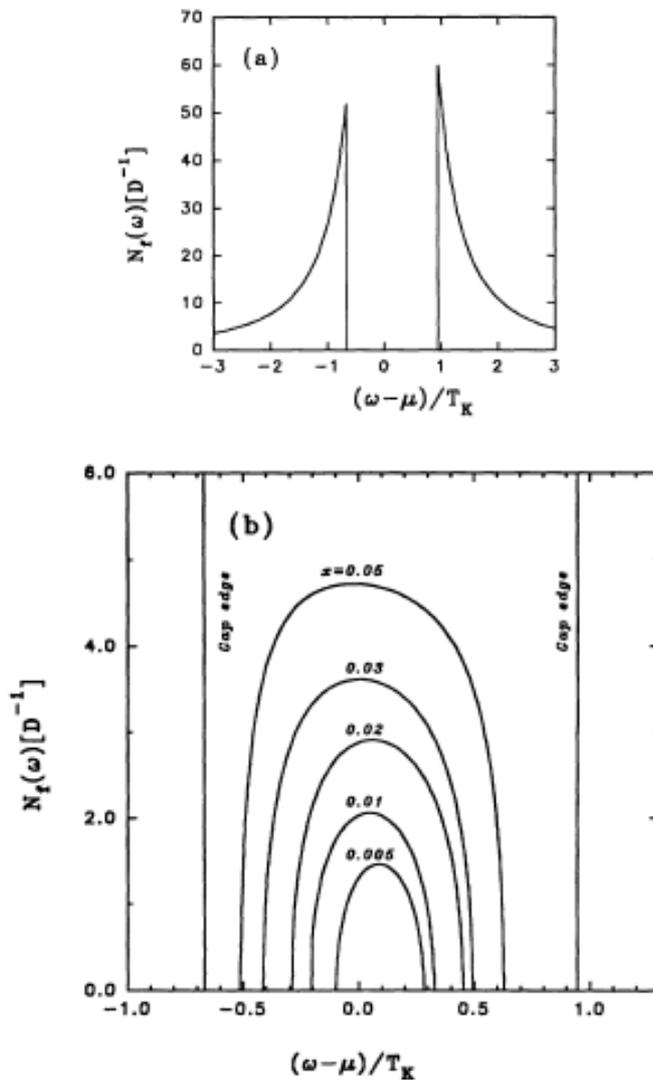


图 1-4 (a) 未掺杂的近藤绝缘体的 f 电子态密度，  
(b) 掺杂稀释磁性原子时，能隙中的杂质带逐渐生长。<sup>[38]</sup>

Anderson 模型) 计算, 认为是杂质导致的近藤能隙中间的额外电子态, 随掺杂的增加而逐渐长大形成能带, 将近藤能隙填满了, 从而形成金属态, 其过程如图 1-4 所示, 相变过程为二阶相变。但 A. Slebarski 课题组除了做了很多 X 射线光电谱实验<sup>[28-30,32-34,45]</sup>外, 也做了很多第一性原理的计算<sup>[46-47]</sup>, 不论是实验上的电阻、磁化率、比热、杂化强度、谱密度、能带结构在某一掺杂程度时的突变, 还是理论上的杂化强度和 5d 电子占据数的突变, 均说明掺杂的金属-绝缘相变为不连续的一级相变。为目前为止, 引入掺杂导致的这一相变过程中的决定因素是什么、到底是一级相变还是二级相变等问题, 都还在研究讨论当中。

## 1.4 本文主要的研究内容和研究意义

重费米子材料因为在超导体中的潜在应用价值, 越来越受到人们的重视。这类材料具有很多的奇异性质, 但受限于低温技术、定性化定量化电子结构等实验技术, 其物理本质一直都是人们争论的焦点。最近几年发展的 STM 和 ARPES 等技术以及掺杂方法的应用, 为人们理解重费米子材料打开了一扇窗。本文针对重费米子材料的杂化过程和掺杂物理做了一些研究, 主要包括:

(1) 在低温下, 研究未掺杂晶格杂化过程中导带电子和 f 电子的谱函数和磁性性质的变化。

(2) 不同温度下杂化过程中的相变过程。

(3) 掺入单个杂质时是否能看到杂化密度波、近藤能隙中的额外电子态等物理。

(4) 掺入多个杂质时, 发生金属-绝缘相变的相变点以及相变机制。

本文的结构如下: 第 2 章介绍模型重费米子材料所用的周期性 Anderson 模型以及行列式量子蒙特卡罗数值方法, 第 3 章介绍未掺杂近藤晶格的杂化过程, 给出有限温的杂化相图, 第 4 章在模型中引入单个杂质, 与实验结果以及其他理论计算结果对比, 重点介绍我们发现的新的物理现象, 第 5 章介绍掺多个杂质发生的金属-绝缘相变, 最后第 6 章对本文的结论做一个总结, 并介绍接下来的研究方向。

## 2 周期性 Anderson 模型和行列式量子蒙特卡罗法

### 2.1 周期性 Anderson 模型

周期性 Anderson 模型被广泛地以及成功地应用到重费米子材料的研究当中。它主要的物理图像为局域的 f 电子与巡游的导带电子之间相互杂化。随着温度、粒子占据数和哈密顿量中的参数的变化，体系存在一个 Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) 相互作用与近藤效应的竞争。RKKY 相互作用是局域 f 电子通过与导带电子的相互作用间接传递的磁矩之间的相互作用，它使局域 f 电子的磁矩方向平行排列，形成铁磁或反铁磁结构，而近藤效应屏蔽了局域磁矩，使两个带之间形成近藤单态。在导带电子和 f 电子强耦合的情况下，近藤效应起主导作用，对于弱的交互作用，大部分情况下 RKKY 作用使局域磁矩形成反铁磁结构。

掺单个杂质时，周期性 Anderson 模型的哈密顿量为

$$\begin{aligned}
 H = & -t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + H.c.) - \mu_c \sum_{i, \sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \\
 & + V \sum_{i, \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + H.c.) + U \sum_i n_{i\uparrow}^f n_{i\downarrow}^f \\
 & - \mu_f \sum_{i, \sigma} f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + \sum_{\sigma} \epsilon_f^I f_{I\sigma}^\dagger f_{I\sigma},
 \end{aligned}$$

其中算符  $c_{i\sigma}^\dagger$  和  $c_{i\sigma}$  分别表示在格点  $i$  处产生和湮灭一个自旋为  $\sigma$  的导带电子， $f_{i\sigma}^\dagger$  和  $f_{i\sigma}$  分别表示在  $i$  处产生和湮灭一个自旋为  $\sigma$  的 f 电子。导带电子和 f 电子的粒子占据数算符分别为  $n_{i\sigma}^c = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$  和  $n_{i\sigma}^f = f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma}$ 。t 为最近邻导带电子之间的跃迁强度。化学势  $\mu_c$  和  $\mu_f$  可以调节两个带的粒子占据数。带与带之间的最近邻的杂化过程可以通过调整  $V$  进行研究。 $\epsilon_f^I$  为  $I$  处的 f 电子能级，将  $\epsilon_f^I$  调得很高时， $I$  处的占据数将趋于零，形成近藤空穴。在位的 f 电子之间存在排斥库仑相互作用  $U$ ，这是体系强关联的特征，当  $U$  足够大时，局域轨道的电荷涨落被抑制，周期性 Anderson 模型转化成近藤晶格模型，

$$H = -t \sum_{\langle i, j \rangle, \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + H.c.) + J \sum_i S_i^c \cdot S_i^f$$

其中  $J = 8V^2/U$ ， $S_i^c = 1/2 \sum_{s, s'} c_{is}^\dagger \sigma_{s, s'} c_{i, s'} \sigma$ ， $\sigma$  为泡利矩阵。该模型也能很好地描述重费米子材料。

周期性 Anderson 模型可以用图 2-1 表示。在高温下，周期性 Anderson 模型描述的是局域磁矩行为，跟含有稀土元素和钆系元素的重费米材料高温下的行为一致。在低温下，局域磁矩与导带电子的杂化打开了一个能隙，在某些情况下，形成了无长程磁有序的近藤绝缘体。

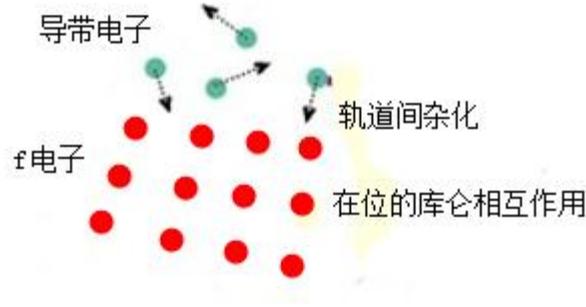


图 2-1 周期性 Anderson 模型示意图

## 2.2 行列式量子蒙特卡罗法

由于周期性 Anderson 模型中库仑相互作用这一四体项的存在，使该哈密顿不能进行严格求解，到目前为止，人们已经发展了很多种近似的方法，如平均场方法等，但这些近似方法局限性很大，很多时候采用近似方法的结局就是不能反映强关联体系的长程关联等本征性质。近些年来有很多数值求解方法的产生，行列式量子蒙特卡罗法就是其中的一种，在抽样次数足够多的条件下，该数值方法得到的结果就是准确的。

我们把哈密顿量分为两部分

$$\begin{aligned}
 H_K &= -t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + H.c.) - \mu_c \sum_{i, \sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \\
 &+ V \sum_{i, \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + H.c.) - \mu_f \sum_{i, \sigma} f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} \\
 H_V &= U \sum_i n_{i\uparrow}^f n_{i\downarrow}^f
 \end{aligned}$$

分别表示动能加化学势能以及相互作用能。利用 Trotter 分解转化相互作用项。定义温度的倒数为

$$\beta = 1/(k_B T)$$

将温度的倒数分为 L 块，每一块的长度为  $\Delta\tau$ ，引入 Hubbard-Stratonovich (HS) 场参数  $h$ ，则体系的配分函数可以表示为

$$Z = \sum_h |M_+(h)| |M_-(h)|$$

其中  $h$  为 HS 场，矩阵  $M_\sigma(h)$  ( $\sigma \in \{+, -\}$ ) 的定义为

$$M_\sigma(h) = I + B_{L,\sigma}(h_L) B_{L-1,\sigma}(h_{L-1}) \cdots B_{1,\sigma}(h_1)$$

I 为单位矩阵，对于  $l = 1, 2, \dots, L$ ,

$$B_{l,\sigma}(h_l) = e^{\sigma \nu \text{diag}(h_{l,1}, h_{l,2}, \dots, h_{l,N})} e^{-\Delta\tau K}$$

矩阵  $K$  描述的是电子的动能矩阵，它的对角元素为化学势项。参量  $\nu = \cosh^{-1}(e^{U\Delta\tau/2})$  体现了电子相互作用的强度。配分函数的式中对 HS 场的

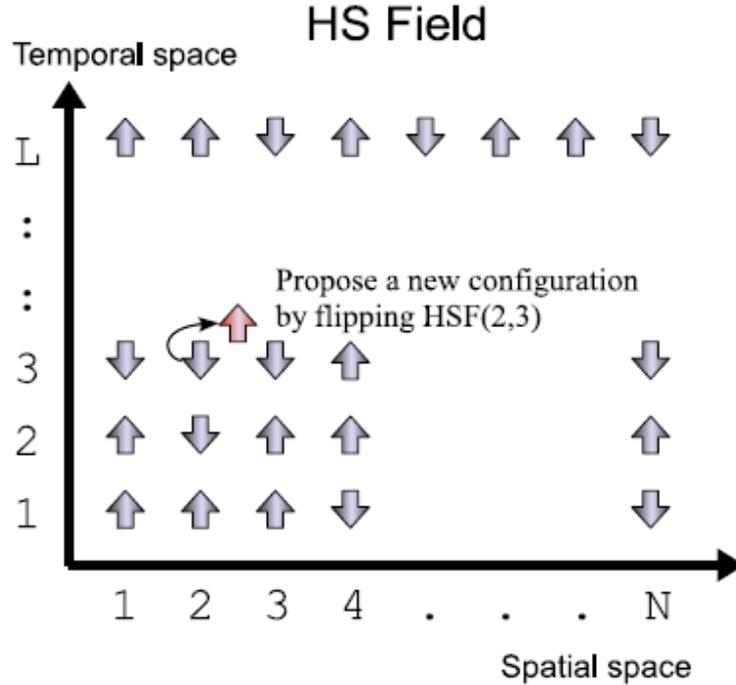


图 2-2 在时间和空间尺度遍历 HS 场示意图<sup>[49]</sup>

表 2-1 DQMC 扫描流程图<sup>[48]</sup>

---

**Algorithm 1 DQMC sweep**

---

- 1)  $l = 1, i = 1$
- 2) Flip  $h'_{l,i} = -h_{l,i}$
- 3) Compute the Metropolis ratio

$$r_{l,i} = \frac{|M_+(h')| |M_-(h')|}{|M_+(h)| |M_-(h)|}$$

- 4) Acceptance condition (random number  $r$ )

$$h_{l,i} \leftarrow h'_{l,i} \text{ if } r \leq r_{l,i}$$

- 5) If  $i < N$  then  
 $i \leftarrow i + 1$ , go to step 2
  - 6) If  $i = N$  and  $l < L$  then  
 $i \leftarrow 1, l \leftarrow l + 1$ , go to step 2
  - 7) Compute physical measurements
-

求和是通过随机的蒙特卡罗抽样实现的,这就是我们用的行列式量子蒙特卡罗方法 (DQMC)。<sup>[48]</sup>

DQMC 方法采用 Metropolis 算法,如图 2-2 所示,在某个时间段  $l$  和某个格点  $i$  处翻转辅助场  $h$  (变为相反数),用 Metropolis 比率判断该翻转是否需要接受, Metropolis 比率可以表示为

$$r_{l,i} = \frac{|M_+(h')||M_-(h)|}{|M_+(h)||M_-(h')|}$$

给定一个参数  $\gamma$ , 调节它可以使得体系的接受概率在 0.5 左右,得到新位型的接受概率

$$p = \begin{cases} \frac{r_{l,i}}{1 + \gamma \cdot r_{l,i}} & r_{l,i} < 1 \\ \frac{r_{l,i}}{\gamma + r_{l,i}} & r_{l,i} \geq 1 \end{cases}$$

若  $p$  大于一个  $[0, 1]$  之间的随机数,就接受这次的翻转,产生了一个新的位型,否则拒绝,位型  $h$  保持不变。这一次的判断结束以后,接着进行下一个格点的同样的计算,将所有格点遍历完以后,再跳到第一个时间段,不断地重复这样的过程。通过一段时间的接受率来调节  $\gamma$  值。一个完整的访问 HS 的  $LN$  个元素的过程称为一个扫描 (sweep),如表 2-1 所示。

在实际程序中,以上的扫描过程是通过格林函数来实现的。格林函数的定义为

$$G^\sigma(h) = M_\sigma(h)^{-1}$$

更新位型的过程,其实是更新格林函数矩阵的过程。

DQMC 模拟由两个阶段组成:热身阶段和抽样阶段。每一个阶段都采用 Metropolis 算法来达到不同的目的。热身阶段的主要目的是热力学化 HS 场的结构,抽样阶段是用来测量物理量的值。

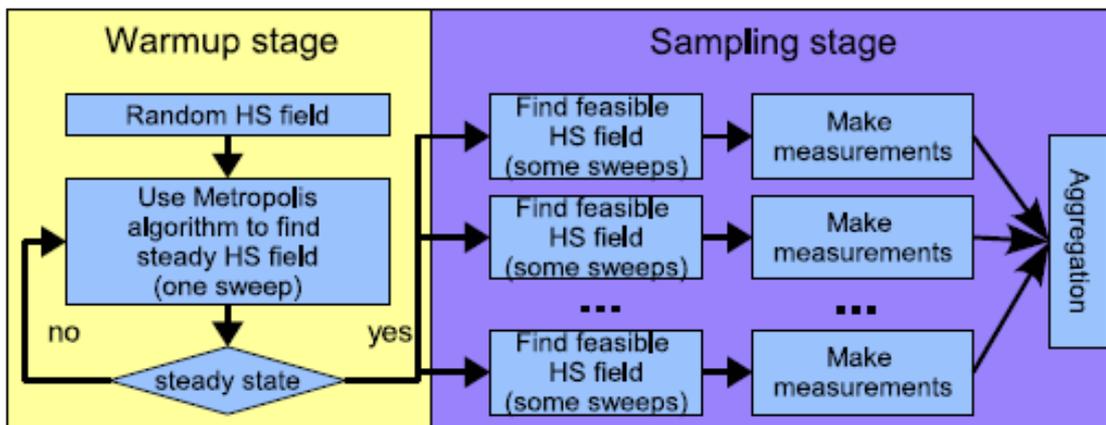


图 2-3 DQMC 的并行示意图<sup>[49]</sup>

### 2.3 DQMC 的并行和时间复杂度

利用 DQMC 求解周期性 Anderson 模型时, 我们的程序来源于 fortran 90/95 包 QUEST<sup>[49]</sup>, 它采用多核处理器和 GPU 的方法, 为 DQMC 的并行提供了有效的平台。同时, 它使用了优化的做数学计算的程序包 BLAS/LAPACK, 使计算更稳定方便, 代码更简洁。我们在 QUEST 工具箱的基础上做了很多改进, 以使它适用于我们的周期性 Anderson 模型以及掺杂模型的计算。

如图 2-3 所示, 在热身阶段, 我们采用的是串行计算, 先随机给定一个 HS 场, 通过 Metropolis 算法来寻找遍历了所有格点和时间段 (一个扫描) 后的更稳定的 HS 场, 经验上, 大概经过 5000 次热身的扫描后, 体系能达到热力学稳定的状态。然后进入抽样阶段, 同样地采用 Metropolis 算法进行 10000~100000 次扫描, 我们把这些扫描均分成若干个并行的进程进行, 在每个进程中, 认为相隔 50 次扫描后的抽样的结果是独立的, 进行一次物理量的计算。平均了每个进程中计算了若干次物理量的值后, 再将各个进程最后的平均值再进行平均, 就得到最终我们想要的结果。

测试程序时, 我们发现大概 90% 的时间花在了不能进行格林函数的迭代时, 只能从头计算格林函数上了。如表 2-2 所示。我们可以估算 DQMC 的时间复杂度: 一个扫描的过程中, 位型的数目为  $NL$ ; 每一个扫描过程中计算格林函数需要做  $L$  个  $N \times N$  的矩阵的乘法以及一个  $N \times N$  矩阵的求逆, 时间复杂度为  $O(N^3L)$ , 故一个完整的扫描的计算复杂度为  $O(N^4L^2)$ 。

由于计算复杂度是粒子数的四次方, 随粒子数的增加所花时间增长得非常快, 故使 DQMC 能计算的晶格大小非常受限制。我们可以采用一些技术来减少计算复杂度。例如, 在 QUEST 中利用了环绕 (wrapping) 的技巧, 该技巧可以利用关系式

$$G_{l+1} = B_l^{-1} G_l B_l$$

使格林函数从一个时间段跳到下一个时段时, 原本需要做时间复杂度为  $O(N^3L)$  的重头计算, 现在只需要做三个矩阵的乘法即可。利用这个关系式, 我们能把计算复杂度降到  $O(N^3L)$ 。

在格林函数的计算中, 当  $\beta$  ( $L$ ) 或  $U$  很大时, 矩阵乘积  $B_l B_{l-1} \cdots B_1$  很病态 (小数很容易被大数吞没, 使计算结果不正确), 故快速的算法仅仅适用于小  $\beta$  (高温) 的情况。在计算中特别是大  $\beta$  的计算中我们必须设定一个能接受的精度值, 来判定 wrapping 等算法每次计算的结果是否在可接受的范围内, 若超出了计算精度, 仍然需要从头计算格林函数值。这样, 计算复杂度又回到了  $O(N^3L^2)$ , 如图 2-4 所示。

此外，我们也可以采用其它的算法来使计算更稳定，如分层方法 (Stratification method)，这种方法采用矩阵的 QR 分解技巧，保障了矩阵乘积中，小数和大数混合在一起，小数被错误地省略的情况。这种算法也被应用在 QUEST 的工具箱中，并且它的作用得到了很好的验证。

表 2-2 BLUE GENE/P 上单个节点的 DQMC 模拟时间花费分布<sup>[49]</sup>

Task	Percentage of time
Equal-time Green's function	46.21%
MC iteration	5.61%
Equal-time measurement	1.96%
Unequal-time Green's function	45.55%
Unequal-time measurement	0.67%
Execution time (seconds)	1,038.28

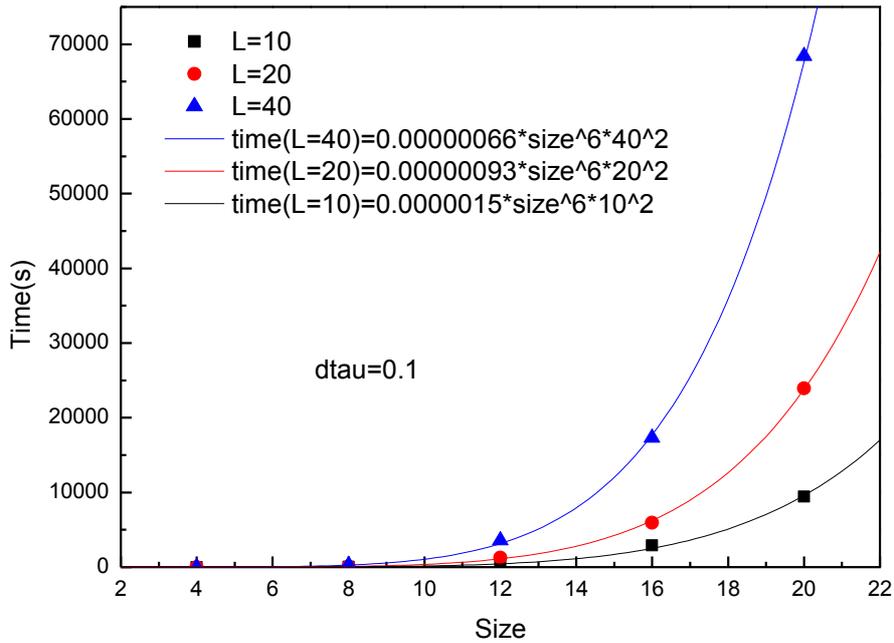


图 2-4 DQMC 的时间复杂度

### 3 无掺杂近藤晶格的有限温相图

#### 3.1 无掺杂近藤晶格的态密度和磁性性质

利用 DQMC 方法，我们能够准确地求解有限温和有限尺寸的周期性 Anderson 模型。DQMC 方法的符号问题是制约该方法模拟关联电子体系的关键因素，在具有粒子-空穴对称性的体系中，符号问题就可以避免，所以我们选取导带电子局域电子的化学势  $\mu_c$  和  $\mu_f$  等于 0，此时体系为半满状态，满足粒子-空穴对称性。而在后面的掺杂的计算当中，符号问题不严重时的计算结果也在可接受范围之内。

由于 DQMC 的计算复杂度随尺寸和时间增长得很快，我们所能够计算的体系大小受到了比较大的限制。在我们所有的计算当中都选取了  $10 \times 10$  的双层晶格（一层为导带电子，一层为局域电子）进行模拟，同时，通过设置边界电子之间的跃迁来获得周期性边界条件以后，体系的长程关联效应也基本可以反应出来。时间块  $\Delta\tau$  越小，则得到的结果越精确。为了在计算精度与时间消耗之间取得平衡，我们选取  $\Delta\tau = t/4$ 。f 电子在位的库仑相互大小取为  $U = 6t$ ，这一取值能比较真实地反应实际材料中电子之间的相互作用。除非有特殊说明，我们所取的虚时大小为  $\beta t = 20$ ，此时温度较低，能反应出重费米子材料在低温处的性质。

谱函数  $\rho(\omega)$  是利用最大熵方法<sup>[50-51]</sup> 求得的，通过转换下列积分等式

$$G(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{e^{-\omega\tau}}{1+e^{-\beta\omega}} \rho(\omega),$$

我们可以得到温度为  $1/\beta$  时的谱函数。其中  $G(\tau) = \sum_{\sigma} \langle T c_{i\sigma}(\tau) c_{i\sigma}^{\dagger}(0) \rangle$  是直接由 DQMC 求得的。研究体系的磁性性质时，我们主要观察体系的自旋-自旋关联函数

$$c(l_x, l_y) = 1/N (-1)^{l_x+l_y} \langle (n_{i+l_x} - n_{i+l_y})(n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow}) \rangle,$$

局域磁矩

$$m = \sum_i \langle (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow})^2 \rangle / N,$$

以及反铁磁结构因子

$$S_f^{af} = 1/3N \sum_{i,j} (-1)^{i+j} [2\langle \sigma_i^x \sigma_j^x \rangle + \langle \sigma_i^z \sigma_j^z \rangle],$$

其中  $\sigma_i^x = c_{i\uparrow}^{\dagger} c_{i\downarrow} + c_{i\downarrow}^{\dagger} c_{i\uparrow}$ ， $\sigma_i^z = c_{i\uparrow}^{\dagger} c_{i\uparrow} - c_{i\downarrow}^{\dagger} c_{i\downarrow}$ 。若自旋-自旋关联函数在相邻格点之间呈现零点附近对称的震荡现象，反铁磁结构因子外推到热力学极限仍不为零，则说明体系具有长程的反铁磁结构。局域磁矩的大小则可以来说明反铁磁性的大小。

首先我们研究近藤晶格的杂化过程。随着杂化强度  $V$  的增加，近藤晶格态

的变化过程如图 3-1 所示。 $V$  较小时，导带电子存在能隙，呈现巡游的性质，表现为金属行为，随着  $V$  的增加，能隙逐渐打开，当  $V=2.5$  时，很宽的能隙表明此时导带电子表现为近藤绝缘体行为。而局域电子的行为则较为复杂， $V$  很小（小于 1.0）时，局域电子也表现为金属行为（图中没有具体说明），当  $V=1.0$  时，我们可以看到一个较窄的能隙，随着  $V$  逐渐增加到 1.5，能隙逐渐关闭，超过 1.5 以后，能隙又慢慢变得更宽！

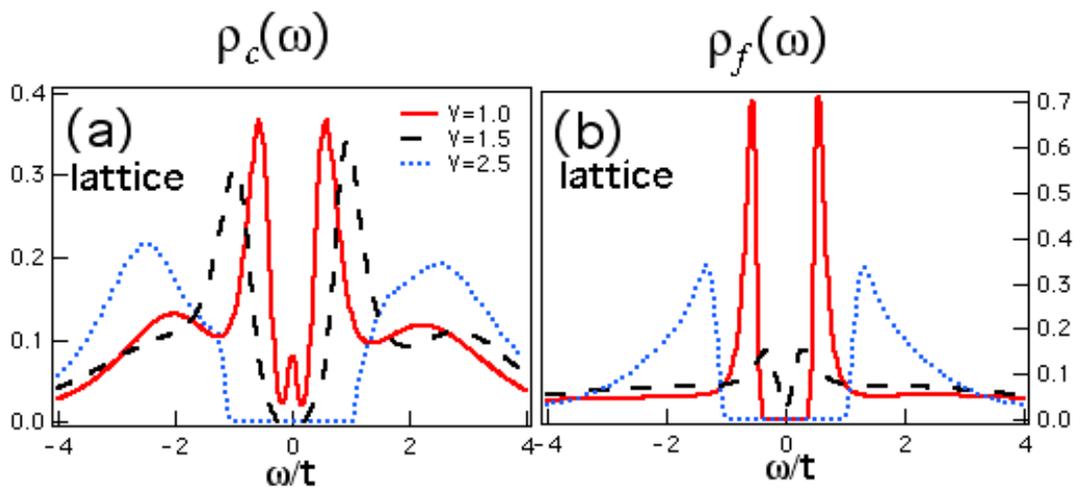


图 3-1 无掺杂近藤晶格的谱函数。

(a) 导带电子的谱函数  $\rho_c(\omega)$ , (b) 局域电子的谱函数  $\rho_f(\omega)$ 。

杂化过程中伴随着体系能隙的变化，磁性性质也发生了相应的变化。如图 3-2 (a) 所示，f 电子的磁性随  $V$  增大而持续地被抑制，而导带电子的磁性有略微地上升，且最终与 f 电子重合。图 3-2 (b) 中  $V=1.0$  和  $V=2.5$  的自旋-自旋关联函数表明，体系首先具有长程反铁磁序，然后变成了顺磁态。这就说明， $V=1.0$  时 f 电子的能隙为反铁磁的能隙。根据图 3-2 (c) 中对反铁磁结构因子取热力学极限可知，当  $V$  增加到 1.5 时，反铁磁性基本消失，对应能隙从 1.0 到 1.5 的逐渐缩小，故这种反铁磁态不是 Mott 绝缘体（Mott 绝缘体的磁性消失时，能隙不会消失），而应该是 Slater 类型的绝缘体（Slater 绝缘体的磁性消失时，能隙也同时消失）。

近藤晶格的杂化过程表现出来的这些现象可以用 RKKY 相互作用与近藤效应的竞争来解释。如图 3-3 所示，由 Doniach 相图<sup>[52]</sup>可知，RKKY 的温标与磁性能标  $J=8V^2/U$  为平方增长关系，而近藤温标与  $J$  为指数增长关系。当  $V$  很小时，RKKY 作用占主导，局域的 f 电子通过导带电子传递相互作用，倾向于形成有序的反铁磁的磁矩。对于  $V$  较大的情况，导带电子和 f 电子的耦合作用很强，近藤效应屏蔽掉了局域磁矩，形成了自旋单态。在图 3-2 (a) 中，导带电子的局域磁矩在大  $V$  时与 f 电子重合，说明金属性的导带电子参与了局域磁矩被屏蔽的过

程，与 f 电子形成自旋单态。而图 3-1 (b) 中导带电子和 f 电子在  $V=2.5$  时打开的很宽的能隙则对应着自旋单态的能标。

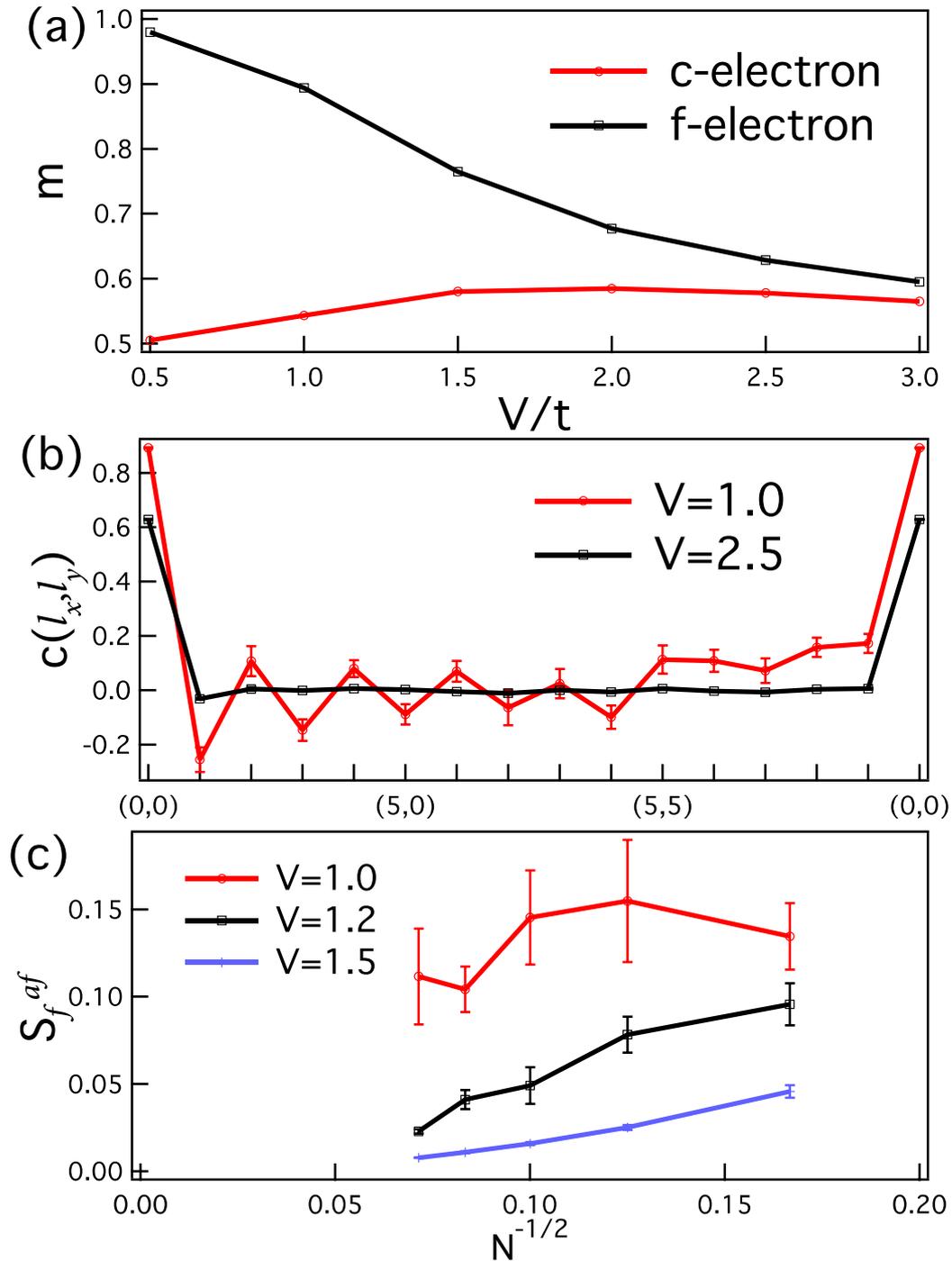


图 3-2 近藤晶格的磁性性质

- (a) 导带电子和 f 电子的局域磁矩，
- (b) f 电子的自旋-自旋关联函数，横轴表示一个三角形的路径，
- (c) 反铁磁结构因子的有限尺寸延拓。

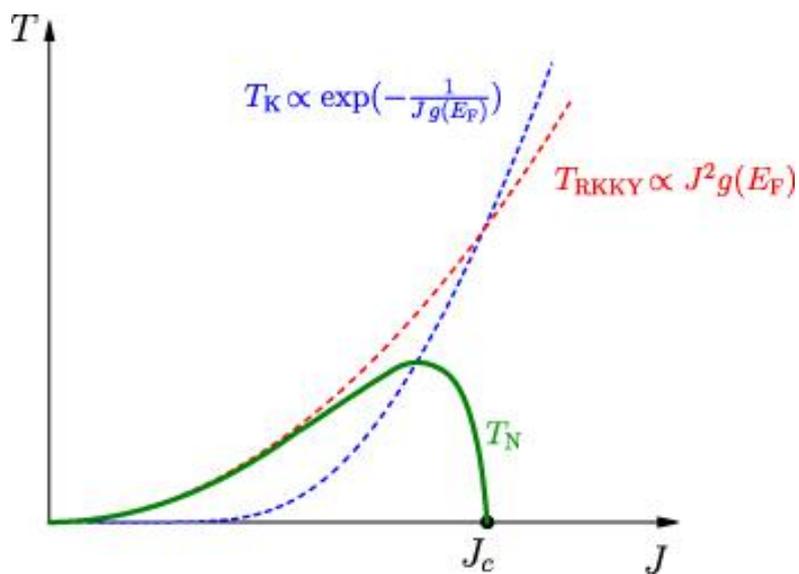


图 3-3 Doniach 相图,  $J = 8V^2/U$ .<sup>[52]</sup>

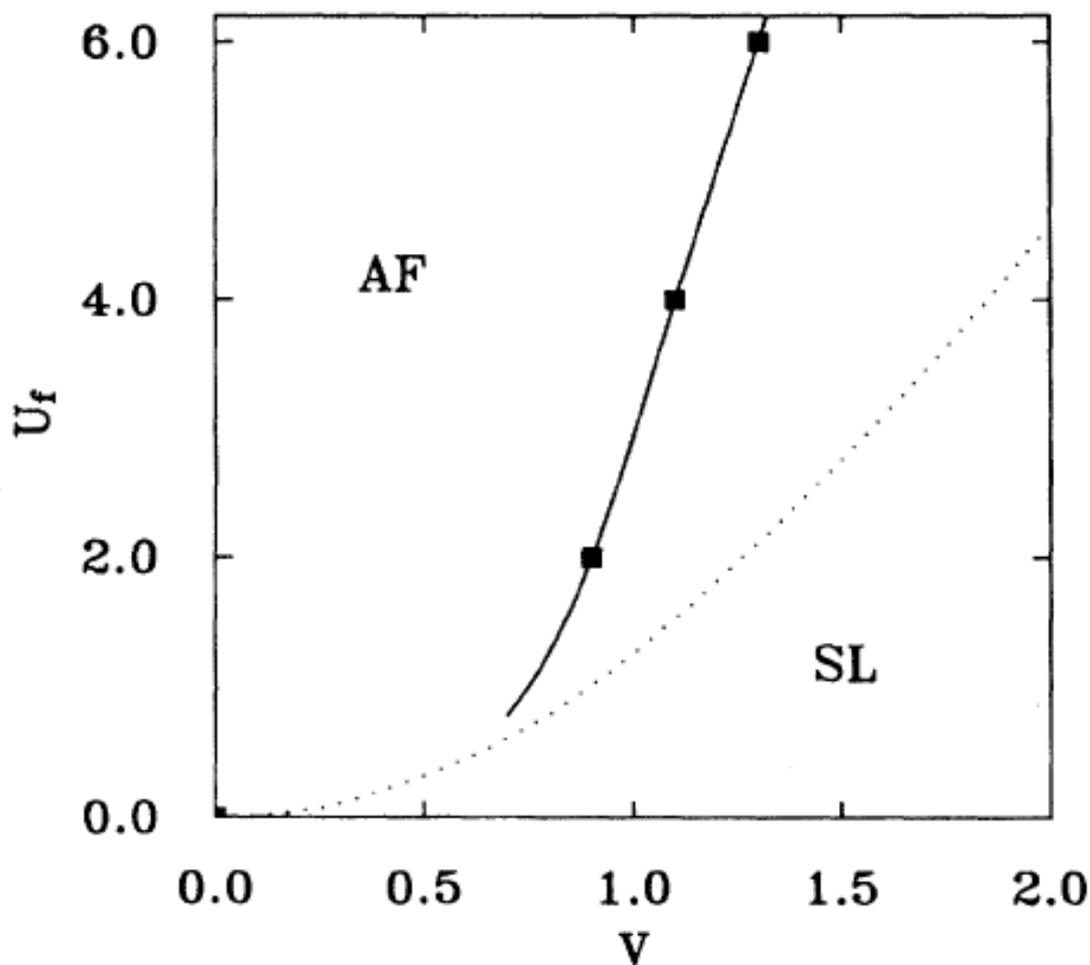


图 3-4 零温时近藤晶格上半满周期性 Anderson 模型的相图。

AF 代表反铁磁绝缘体, SL 代表自旋液体相。<sup>[53]</sup>

### 3.2 无掺杂近藤晶格的有限温相图

在不同的温度的杂化过程中，通过对体系谱函数以及磁性性质的研究，我们可以得到近藤晶格的有限温相图。M. Vekic 等人<sup>[53]</sup>给出了半满的周期性 Anderson 模型的 U-V 基态相图。如图 3-4 所示，零温时，V 很小，基态为反铁磁结构的绝缘体，V 较大时，长程序被破坏，对应着有自旋液体行为的近藤绝缘体。当然，这是较早以前的工作，受计算机资源等因素的限制，这个有限温相图不是很严格，例如，在近藤绝缘体区域发现了自旋液体行为这一结论并不一定成立。

我们得到的半满的周期性 Anderson 模型的有限温相图如图 3-5 所示。低温时，体系经历了反铁磁绝缘体到顺磁的近藤绝缘体的相变过程。此时存在一个轨道选择的态，f 电子在反铁磁区域时导带电子一直为金属态，然后在同样的临界点处一起相变为近藤绝缘体态。V 很小时导带电子和局域电子均为金属相，随温度降低，金属相的区域减小，外推到零温时已不存在金属相，与 M.Vekic 的结果一致。在较高温度时，反铁磁绝缘体相消失，体系直接从金属相相变到近藤绝缘体相。所有的相变过程均为连续的二级相变。

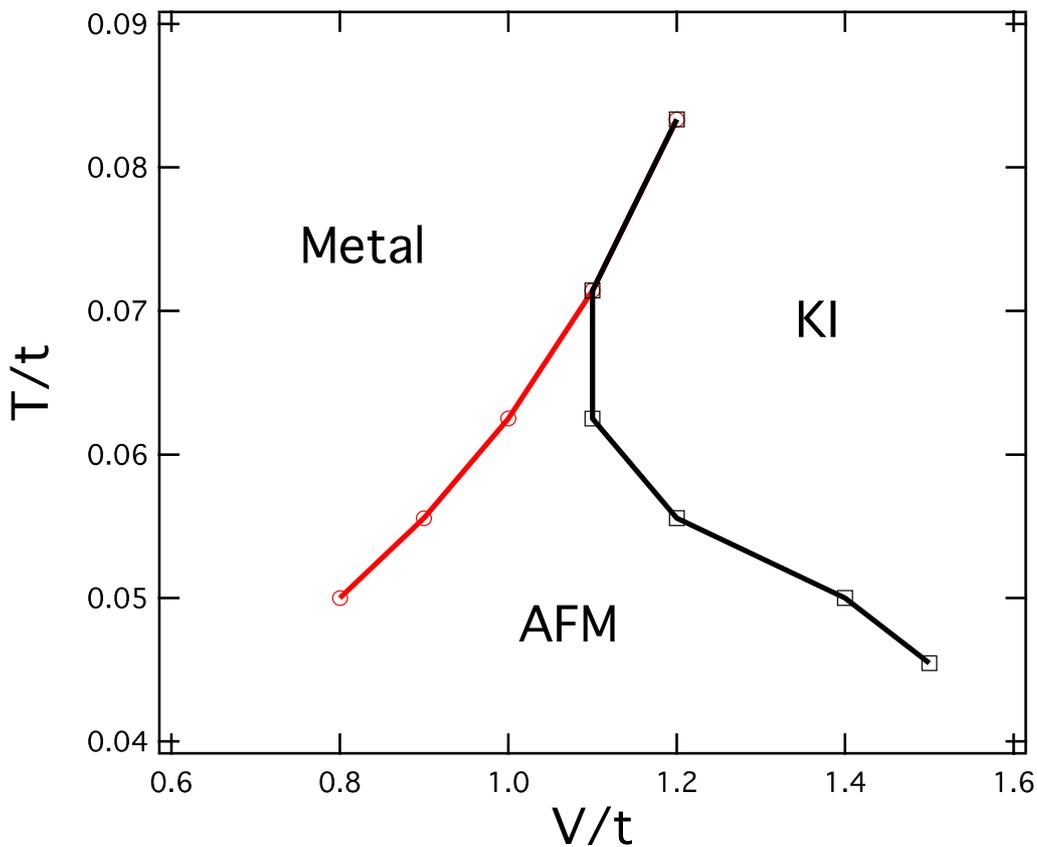


图 3-5 近藤晶格上半满周期性 Anderson 模型的有限温相图。

AFM 代表反铁磁绝缘体，KI 代表近藤绝缘体。

### 3.3 本章小结

较低温度下，固定库仑相互作用大小，用半满的周期性 Anderson 模型研究近藤晶格的性质时，

(1) 随着杂化强度的增加，导带电子经历了由金属相到近藤绝缘体相的相变过程。局域电子在  $V$  很小时为金属相，中等大小的  $V$  时为较窄的带隙，大  $V$  时则很宽的带隙。

(2) 中等大小的  $V$  时，体系出现了轨道选择的绝缘体相，即导带仍为金属相，而  $f$  电子则打开了较窄的带隙，此时的  $f$  电子通过导带电子传递 RKKY 相互作用，具有长程的反铁磁性。

(3) 在大  $V$  时，近藤效应比 RKKY 效应对体系的影响更大。导带电子与局域电子形成近藤单态，近藤屏蔽抑制了局域电子的反铁磁性，原来应该存在的近藤共振峰在半满时被劈裂，形成了很宽的带隙，此时导带电子和局域电子均为顺磁近藤绝缘体相。

(4) 我们得到了有限温的  $T$ - $V$  相图，较高温度时，体系不存在反铁磁相，随着  $V$  的增大，导带电子和  $f$  电子均直接从金属相相变为近藤绝缘体相。

(5) 以上所有的相变均为二级相变，且往低温方向相的趋势与文献中基态相图相吻合。

## 4 近藤晶格中单个掺杂的局域扰动

### 4.1 单个掺杂对电子结构的局域干涉

在上一章中，我们得到了半满的周期性 Anderson 模型在库仑相互作用  $U=6$  的  $T-V$  相图。较低温时，体系存在反铁磁绝缘体到近藤绝缘体的相变过程。在本章中，我们主要讨论在反铁磁绝缘体区域和近藤绝缘体区域取两套参数（只有  $V$  不同），在  $10 \times 10$  的晶格的中间位置，通过尽量调高  $f$  电子的能级来引入一个空位杂质，然后研究这个局域杂质对体系电子结构和态密度（4.2 节）的影响。

#### 4.1.1 导带电子和杂化强度的空间分布

在图 4-1 中，左侧代表反铁磁绝缘体区域，右侧代表近藤绝缘体区域。由(a)

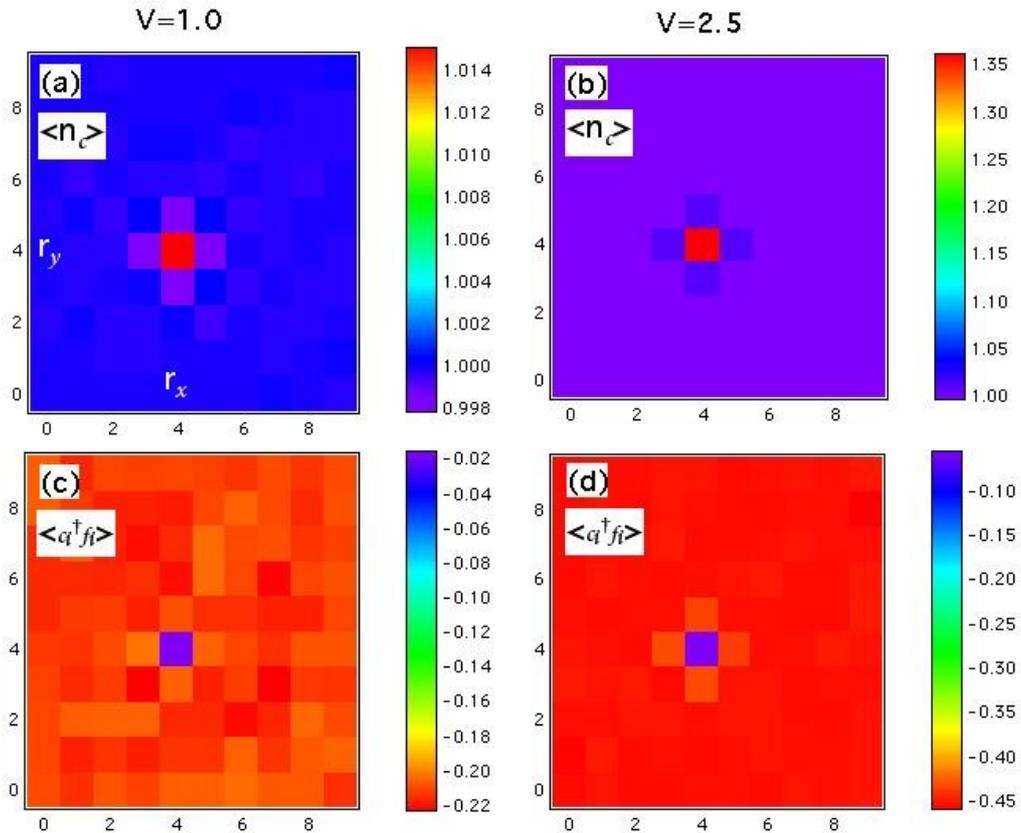


图 4-1 导带电子占据数  $\langle n_c \rangle$  (a)  $V=1.0$  (b)  $V=2.5$ ;

导带电子杂化强度  $\langle c_i^\dagger f_i \rangle$  (c)  $V=1.0$  (d)  $V=2.5$ .

杂质能级为  $\epsilon_f^I = 30$ 。

(b) 图中的导带电子占据数格点分布可知, 杂质处的导带电子占据数较大, 大于平均值 1.0, 且随着  $V$  的增大而增大。反铁磁区域的占据数分布呈现震荡现象, 即最近邻处的占据数值小于 1.0, 远于次近邻以后, 占据数大小基本不受杂质的影响, 等于 1.0。而在近藤绝缘体区域, 占据数分布呈现衰减现象, 即杂质处值最大, 最近邻处次之, 而远于次近邻以后, 占据数大小也不再受杂质的影响。说明在我们的模型中, 杂质的影响是局域的, 局限于杂质附近最近邻和次近邻。在图 4-1 (c) (d) 图中, 杂化强度  $\langle c_i^\dagger f_i \rangle$  的空间分布图形在两个区域均呈现衰减构型, 且都局域于最近邻和次近邻区域, 杂质处的杂化强度最弱。

#### 4.1.2 与不同模型以及不同选取区域结果比较

我们得到的杂质对电子结构的局域干涉结果与文献 [54-55] 中的结果很不一样。在文献 [54-55] 中, Jeremy Figgins 所用的模型为近藤海森堡模型

$$H = -t \sum_{\langle r, r' \rangle, \alpha} c_{r, \alpha}^\dagger c_{r', \alpha} - \mu \sum_{r, \alpha} c_{r, \alpha}^\dagger c_{r, \alpha} + \frac{J}{2} \sum_{r, \alpha, \beta} S_r^K c_{r, \alpha}^\dagger \sigma_{\alpha\beta} c_{r, \beta} + \sum_{r, r'} I_{r, r'} S_r^K S_{r'}^K$$

其中  $J$  为近藤耦合,  $I$  为最近邻近藤原子之间的反铁磁耦合,  $S$  为近藤原子的自旋算符。所采用的方法为大  $N$  极限方法, 研究的区域为偏离半满的近藤屏蔽区域 (近藤绝缘体区域), 在该区域中掺入两种杂质: 一种为空穴型的, 与我们的做法一致, 一种是非磁性杂质型的, 在去掉磁性电子 ( $f$  电子) 的同时, 该处的导带电子加上一个散射项。在近藤海森堡模型中, 杂质的相干长度很大, 这是模型选取的不同导致的物理本质的不一样。在他们的结果中, 导带电子占据数和杂化强度的空间分布均为震荡图像, 随距离的增大呈指数衰减, 衰减长度由未杂化的导带电子所形成的小费米面决定。磁化率的震荡范围由杂化形成的大费米面决定。杂化强度的分布由导带电子的分布决定, 两种杂质对电子结构分布的影响不大一样。空穴型的图形当中, 杂化强的地方, 由于近藤屏蔽效应形成近藤单态, 该处的导带电子占据数也较大。杂质处的导带电子占据数最小, 而非磁性杂质型的图形当中则恰恰相反, 即掺空穴型杂质时,  $\Delta n^c$  为负值的位置, 在掺非磁性杂质时为正值。从数值上可以理解为散射项实际上使杂质处的导带电子能级升高了, 故此处的占据数减少。我们所得到的图像与非磁性杂质型的类似, 但两个模型所反映的物理以及所选取的参数不太一样, 所以可比性不大。

在文献 [56] 中, Jian-Xin Zhu 采用周期性 Anderson 模型和 Gutzwiller 近似, 在重费米子液体区域得到了杂质对导带电子占据数、 $f$  电子占据数以及杂化强度的影响。杂质的相干长度与我们的计算结果一致, 基本上只到最近邻和次近

邻的位置处，但他们的杂质处导带电子占据数和杂化强度也是最小的。同时，他们在杂质附近做了 Fano 干涉的研究，同样也得到了类似的局域干涉现象。

### 4.1.3 对局域干涉现象的分析

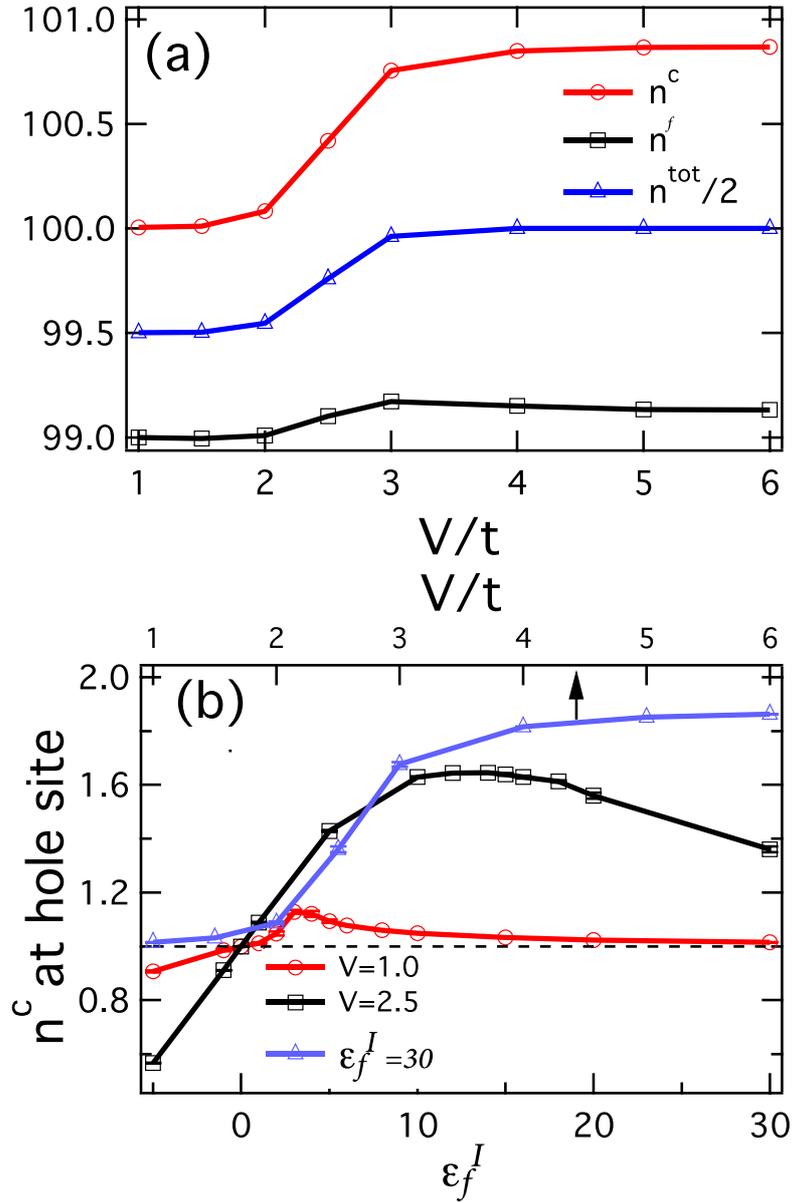


图 4-2 不同的  $V$  和  $\epsilon_f^I$  的粒子占据数。

(a) 红线代表导带电子总占据数，黑线代表  $f$  电子总占据数，蓝线代表总占据数的一半；

(b) 杂质处的导带电子占据数。

为了解我们的结果以及与文献结果存在不同的原因,我们做了更细致的研究。在图 4-2 (a) 中,我们分析了随着  $V$  的增大,总的导带电子占据数、 $f$  电子占据数以及总的占据数的变化。 $V$  很小时,导带电子保持半满,而  $f$  电子正好缺少一个电子,为 99 个。在  $V=2\sim 3$  之间,导带电子占据数增加了一个,由 100 变为 101,而  $f$  电子占据数变化不大,使总的占据数增加了一个,结合图 4-1 (a) (b) 可知,增加的一个电子来源于杂质处的导带电子。更详细地,我们分析杂质处的导带电子占据数,如图 4-2 (b) 所示,蓝色实线表示随  $V$  增加,杂质处的导带电子由单占据变成了双占据。红色实线和黑色实线表示  $V=1.0$  和  $V=2.5$  (即反铁磁绝缘体区域和近藤绝缘体区域) 占据数随该处杂质能级大小的变化。随着能级从负值增大到 30, 占据数先单调增加,到某个临界能级时,出现了最大值 (对于  $V=1.0$ ,  $\epsilon_f^I \sim 3$ , 对于  $V=2.5$ ,  $\epsilon_f^I \sim 15$ ), 然后减小。由图中曲线的趋势可知,当杂质能级足够大时,占据数将趋于 1.0。

在同一套参数的基础上,为了更好地与文献结果进行对比,我们将导带电子的能级提高为 0.2, 使导带电子整体偏离半满,然后观察此时杂质对电子结构的局域干涉。对于  $V=1.0$  和  $V=2.5$ , 杂质处的导带电子占据数变为了最小值,  $V=1.0$  时导带电子仍为震荡分布,同时  $V=2.5$  时导带电子分布仍为空间衰减。相比于导带电子分布的变化,杂化强度  $\langle c_i^\dagger f_i \rangle$  的变化很小,在两个不同区域均为衰减分布。

#### 4.1.4 杂质局域干涉的物理图像

通过以上分析,我们可以得到一个杂化过程的物理图像:与重费米子液体区域的结果不同,也与近藤海森堡模型得到的结论(导带的分布决定了杂化强度和磁化率的分布)不同,在我们的半满反铁磁绝缘体区域和近藤绝缘体区域,导带电子的分布发生了变化,但杂化强度一直保持衰减图像。由于  $f$  电子空穴的存在,杂质处原来半满,能级为 0 的导带电子,其有效的能级变为  $-V^2/\epsilon_f^I$ , 这个有效能级决定了杂质附近的电子结构。在反铁磁绝缘体区域,  $V$  很小,有效能级趋于 0,  $f$  电子与导带电子之间的高阶跃迁过程由于  $V$  很小,而带隙很大,故很微弱,此时导带之间相互跃迁  $t$  的作用起主要作用,最近邻处的导带电子向杂质处跃迁,形成了震荡的空间分布图像。但在近藤绝缘体区域,导带电子之间相互跃迁效应被淹没了,不再起主要作用,  $f$  电子的杂质所形成的对导带电子的散射作用在很宽的带隙限制下,很快地衰减下去了,这就是该区域的电子结构呈现衰减的原因,当然,这也能从某种程度上解释杂质的相干长度仅局限于最近邻和次近邻的原因。当  $\epsilon_f^I$  足够大时,  $-V^2/\epsilon_f^I$  趋于 0, 此时导带电子的有效能级仍为 0, 故杂质处的  $n^c$  又减少到 1.0, 即图 4-2 中随杂质能级的增加,杂质处的  $n^c$  先增加后减小。

## 4.2 单个掺杂对态密度的影响

在重费米子材料中引入杂质，通过引入杂质导致的重要现象，可以反应出重费米子材料的本征特征。上一节中，在反铁磁绝缘体区域和近藤绝缘体区域引入的杂质反映了几种因素的竞争和综合结果，这些因素包括体系的化学势、导带电子之间的跃迁、近藤效应、有效能级、导带电子和局域电子之间高阶的跃迁等。通过分析不同区域不同参数下，哪些因素占主导，可以解释我们得到的计算结果，更重要的，它能反映出重费米子材料复杂的杂化过程，能帮助我们理解重费米子材料其他重要的还处在争议阶段的现象，如隐藏序等。更多地，我们可以进一步分析单个掺杂对体系态密度的影响。

### 4.2.1 局域束缚态的出现

由上一节的讨论可知，杂质的相干长度仅局限于最近邻和次近邻处。在研究杂质附近的态密度时，我们同样发现了一种奇异的低能态的存在。在图 4-3 中，我们分别计算了导带电子在最近邻处 (a) 和杂质处 (c)、f 电子在最近邻处 (b) 和次近邻处 (d) 的态密度随杂化强度  $V$  的增大发生的变化。在  $V$  较小时，导带电子为赝势结构，f 电子为反铁磁绝缘体的带隙结构，这与第 3 章的结果基本一致，但同时也可以发现，杂质的存在使 f 电子在  $V=1.0$  时的反铁磁 Slater 带隙缩小了很多 ((b) (d) 中的红色实线)，从  $V=1.0$  到  $V=1.5$  的过程本来是 Slater 带隙关闭的过程，变成了近藤绝缘体带隙打开的过程 ((b) (d) 中的黑色虚线)。同时导带电子在杂质处的费米面上的小峰消失了 ((c) 中的红色实线)。这说明杂质的存在，在一定程度上破坏了金属态和反铁磁绝缘体态，增大了近藤绝缘体态的区域。

当  $V=2.5$  时，近藤绝缘体的很宽的带隙形成。在杂质处、最近邻处、次近邻处，我们都发现了在带隙中间费米面上尖锐的准粒子峰的存在，如图 4-3 中蓝色点线所示，(a) (d) 中的插图是为了更清晰地观察准粒子峰的形状高度。由尖峰所包围的面积可知，这种准粒子峰的权重由大到小依次为杂质处的导带电子、最近邻处的 f 电子、最近邻处的导带电子和次近邻处的 f 电子。杂质处的 f 电子由于没有电子占据，故态密度为 0，次近邻处的导带电子和再远一点的 f 电子中基本观察不到准粒子峰的存在。由于这种峰的局域特性，大家都将它称做局域束缚态。

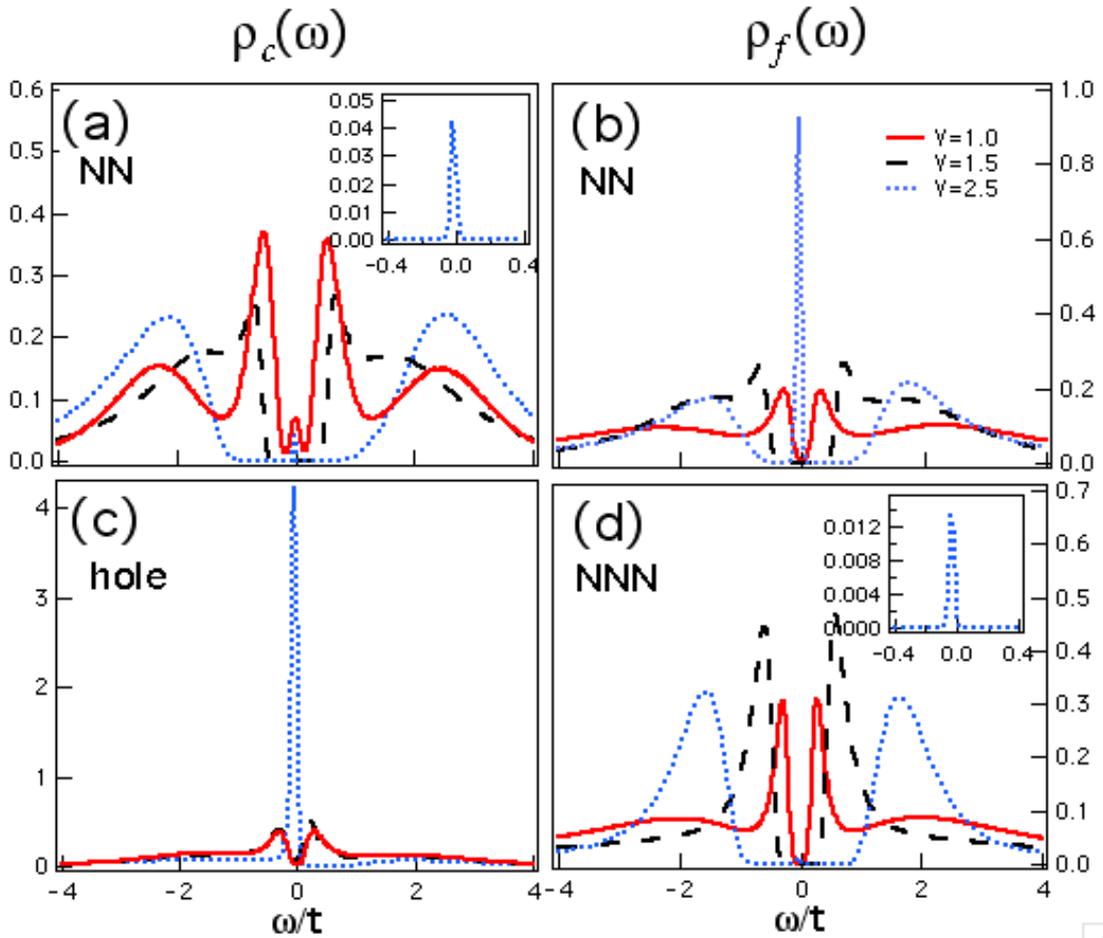


图 4-3 不同位置处的导带电子谱函数 $\rho_c(\omega)$  (a) (c) 和 f 电子谱函数 $\rho_f(\omega)$  (b) (d)。

NN 代表距离杂质最近邻处; hole 代表杂质处; NNN 代表距离杂质次近邻处。

#### 4.2.2 局域束缚态的前期研究

在之前很多人工作中，他们也发现了掺入杂质后，在杂质点附近这样的局域束缚态的存在。实验上，如图 4-4 图中所示，M. H. Hamidian et al. [17] 在  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  中用 Th 替换 1% 的磁性 U 原子，用扫描隧道显微镜谱成像 (SI-STM) 技术和电导率的观察发现，在重费米子材料带形成温度以下，杂质的存在使晶格的谱函数均发生了变化，在杂质处的谱函数中出现了准粒子峰的存在。

P. Schlottmann [39-44] 研究了一系列在周期性 Anderson 模型中掺杂，对 f 电子谱函数的影响，例如图 4-5 中所示，一直到第三近邻处，都能观察到局域束缚态的存在。体系化学势不同时，越偏离半满，带隙两侧的峰越不对称，我们的计算结果对应着半满的情况，两侧的峰很对称，与文献的结果是一致的。局域束缚态的位置也能反映一些问题，图 4-5 中的局域束缚态稍微偏向高能部分（在费米

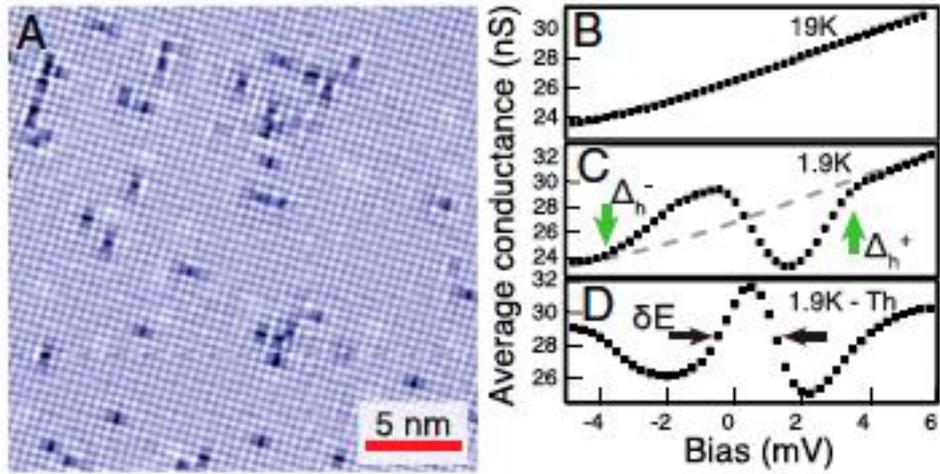


图 4-4 (A) 材料  $URu_2Si_2$  中 U 为终端的表面 SI-STM 成像;  
 (B) 重费米子带形成温度以上的谱函数;  
 (C) 重费米子带形成温度以下, 远离杂质处的谱函数;  
 (D) 重费米子带形成温度以下, 杂质处的谱函数。[17]

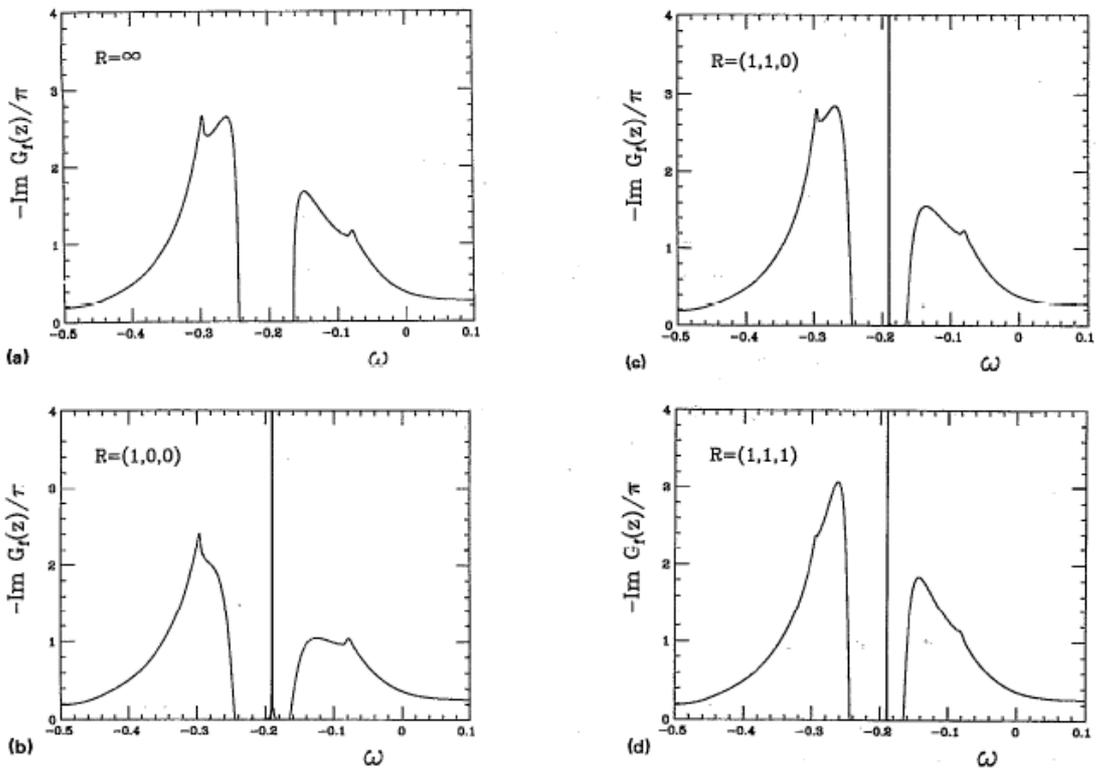


图 4-5 不同位置处 f 电子的局域态密度。  
 (a) 远离杂质点处; (b) 最近邻处; (c) 次近邻处; (d) 第三近邻处。[43]

面偏向正能量的方向), 而我们的计算结果中, 局域束缚态的位置均是稍微偏向低能部分的, 这说明局域束缚态的出现是能量占优的, P. Schlottmann 早期计算的参数取值与我们的计算有很大不同。

### 4.2.3 局域束缚态的机理

局域束缚态出现的原因是什么呢? 普遍的观点认为是由于杂质的近藤散射作用。为了模拟 STM 实验中看到局域束缚态时电子的隧穿作用, Jian-Xin Zhu<sup>[56]</sup>进行了 fano 干涉的研究。STM 中电子隧穿的模型图如图 4-6 所示。

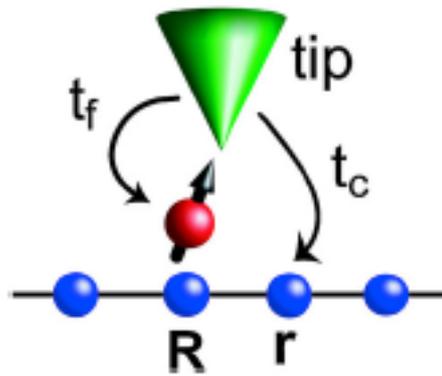


图 4-6 STM 实验中探针 (tip) 向导带电子 (蓝色球形) 和 f 电子 (红色球形) 的隧穿过程, 隧穿大小分别为  $t_c$ ,  $t_f$ .<sup>[57]</sup>

在图 4-6 中, STM 的探针向导带电子和 f 电子的隧穿大小分别为  $t_c$  和  $t_f$ , 隧穿过程可以用以下哈密顿量描述

$$H_T = \sum_{\sigma} t_c c_{r,\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} + t_f f_{R,\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} + H.c.,$$

其中  $d_{\sigma}$  表示在探针中破坏一个费米子。从这个模型出发, 我们可以得到微分电导的表达式

$$\frac{dI(V)}{dV} = \frac{2\pi e}{\hbar} N_t [t_c^2 N_c(r, V) + t_f^2 N_f(R, V) + 2t_c t_f N_{cf}(r, R, V)]$$

其中  $N_t$ 、 $N_c$ 、 $N_f$  分别表示探针中的、导带电子的和 f 电子的态密度。  $N_{cf}$  表示导带电子和 f 电子的杂化强度。最后一项描写的是两个隧穿过程之间的相互干涉过程, 它是决定微分电导曲线形状的关键因素, 其他因素还包括体系的电子结构是否满足粒子 - 空穴对称性以及  $t_c/t_f$  的大小。

进行 fano 干涉的理论研究时, 可以直接计算微分电导率, 它反映了谱函数的形状。文献 [57] 中进行了 fano 干涉的微分电导分析, 发现在杂质处,  $dI/dV$

的特征与导带电子的谱函数类似，在次近邻处， $dI/dV$  的线型对能级大小敏感。fano 干涉使局域束缚态两侧的峰不对称。局域束缚态具有 Lorentzian 形状。不论系统处于重费米子液体区域<sup>[56]</sup> 或近藤绝缘体区域，都存在局域束缚态。

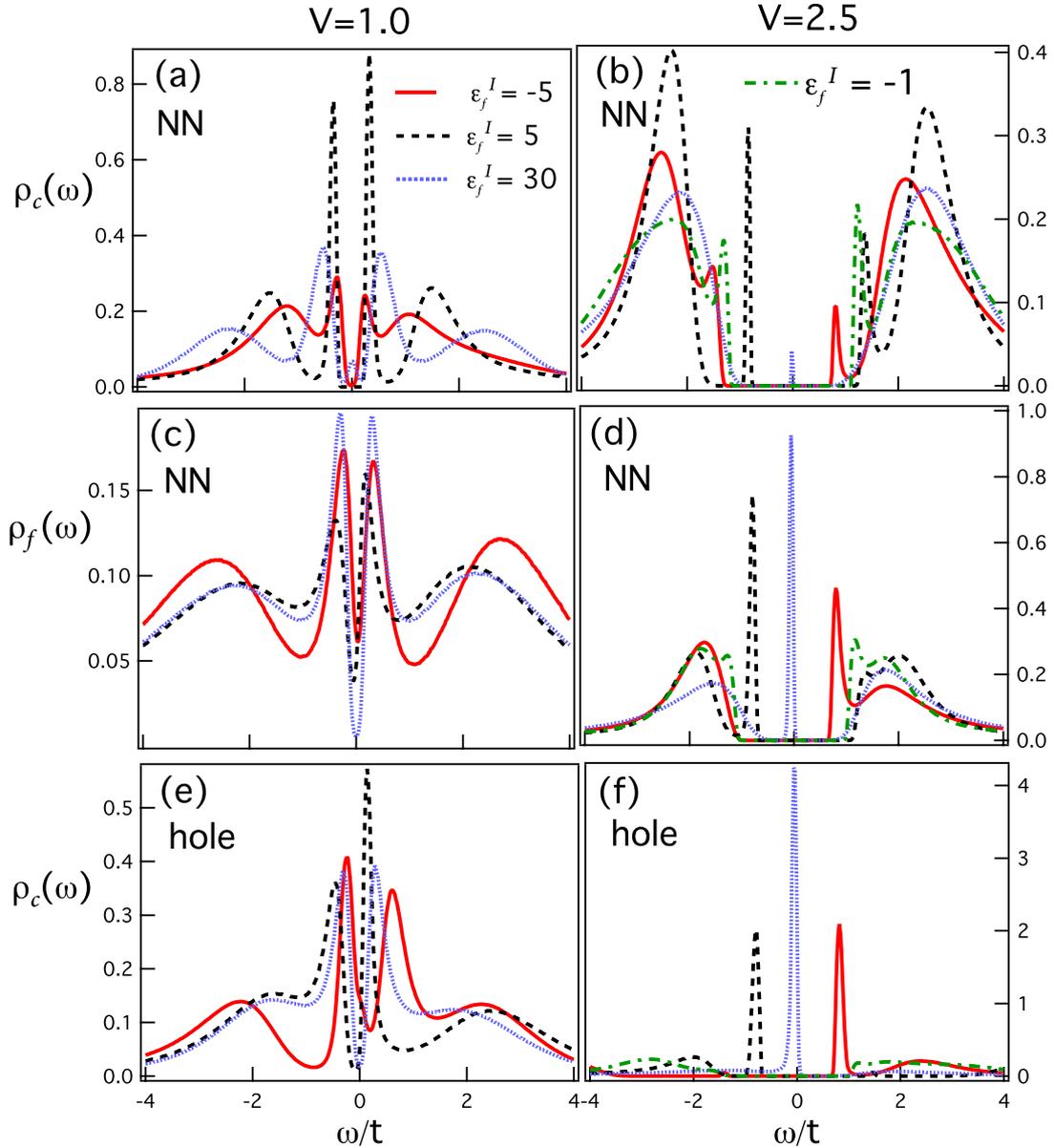


图 4-7  $V=1.0$  (左列) 和  $V=2.5$  (右列) 时的谱函数。

(a) (b) 距离杂质最近邻处的导带电子谱函数;

(c) (d) 距离杂质最近邻处的 f 电子谱函数;

(e) (f) 杂质处的导带电子谱函数。

#### 4. 2. 4 局域束缚态的性质

局域束缚态的权重随着离杂质距离的增大而指数衰减,且只有在近藤带隙打开时才能观测到。我们还可以分析局域束缚态随杂质能级大小而发生的变化。在图 4-7 中,左侧表示在反铁磁绝缘体区域,杂质能级从-5 增加到 30,最近邻的导带电子和 f 电子以及杂质处的导带电子的态密度。Slater 带隙被抑制成很窄的带隙甚至无能隙,带隙中不存在局域束缚态。 $\epsilon_f^I = -5$  (红色实线)时,低能区的态密度大于高能区的态密度, $\epsilon_f^I = 5$ 时则恰恰相反, $\epsilon_f^I = 30$ 时费米面两侧的态密度相当,这与 fano 干涉分析中 fano 线形对杂质能级的改变很敏感的结论一致。

右侧表示在近藤绝缘体区域,很宽的带隙中间出现了局域束缚态,杂质能级为正,且由小到大时,局域束缚态由低能一侧带隙的边缘逐渐向带隙中心即费米面移动,局域束缚态的权重由大到小依次为杂质处的导带电子、最近邻处的 f 电子以及最近邻处的导带电子,这些现象与文献中的结果类似。更多的,当杂质能级为负,且由小到大(由 $\epsilon_f^I$ 为-5 到-1)时,我们也观察到了“局域束缚态”的存在,它从高能一侧带隙的边缘逐渐向带隙中心移动。杂质能级为负时,杂质处不再是空穴型的,杂质处的电子占据数大于半满,小于双占据。由类似的局域束缚态的存在可知,此时杂质对周围的电子也存在散射作用,它的作用机制可能不同于空穴型杂质,这是一个值得研究的问题。

### 4.3 本章小结

本章在第 3 章得到的有限温相图的基础上,选取了反铁磁绝缘体区域和近藤绝缘体区域中的两套参数(单一变量为杂化强度  $V$ ),在晶格中心加入单个杂质,研究了杂质导致的局域电子结构的干涉和局域束缚态的性质。

(1) 半满时杂质处的导带电子占据数最大,且随着  $V$  的增大而增大,趋向于双占据;偏离半满时杂质处的导带电子占据数最小,且随着  $V$  的增大而减小,趋向于零占据。

(2) 反铁磁绝缘体区域导带电子占据数呈震荡的空间分布,近藤绝缘体区域呈衰减的空间分布。

(3) 杂化强度在不同的区域均为衰减分布,且不随导带电子分布的改变而改变。

(4) 随杂质能级的增加,杂质处的导带电子占据数出现最大值,最终趋于单占据。

(5) 近藤绝缘体区域的带隙中间出现了局域束缚态,它局限于杂质最近邻和次近邻的位置,权重由大到小依次为杂质处的导带电子、最近邻处的 f 电子、最近邻处的导带电子和次近邻处的 f 电子。

(6) 杂质能级为正且由小到大时, 局域束缚态由低能一侧带隙的边缘逐渐向带隙中心即费米面移动; 杂质能级为负且由小到大时, 局域束缚态由高能一侧带隙的边缘逐渐向带隙中心即费米面移动。

## 5 有限掺杂的金属—绝缘相变

### 5.1 相变过程

在周期性 Anderson 模型中, 去掉单个 f 电子时, 除了空穴附近导带电子的分布和杂化强度会发生变化以外, 在计算导带电子和 f 电子的态密度时, 空穴处、最近邻和次近邻的态密度能隙中间出现了局域束缚态, 它随距离的增加衰减得很快。P. Schlottmann<sup>[39-44]</sup> 认为掺越多的杂质, 局域束缚态逐渐汇聚成了能隙中的能带, 且能带越来越宽, 最终填满了能隙, 体系由绝缘体态变为金属态。他得到的临界杂质含量约为 30%, 而其他的研究<sup>[54-55]</sup> 认为含量为 10% 左右时即发生相变, 且相变的机理不是简单的能隙湮灭的二级相变过程, 而突变的一级相变过程。

在图 5-1 中, 我们计算了掺 99% 的杂质和掺 95% (只剩下中心的一个 f 电子以及它最近邻的 4 个电子) 的杂质时的中心 f 电子态密度。99% 的杂质含量时, 中心的 f 电子在费米面处无能隙, 且由第 4 章的计算可知, 杂质处的导带电子的局域束缚态权重很大, 即所有的导带电子均呈现金属态, 故体系肯定为金属态。95% 的杂质含量时, 中心的 f 电子有一个较窄的能隙, 最近邻的 4 个 f 电子肯定为金属态。由于我们暂时不能得到体系总的导带电子和 f 电子态密度, 所以很难光从态密度上观察体系的金属—绝缘相变点。

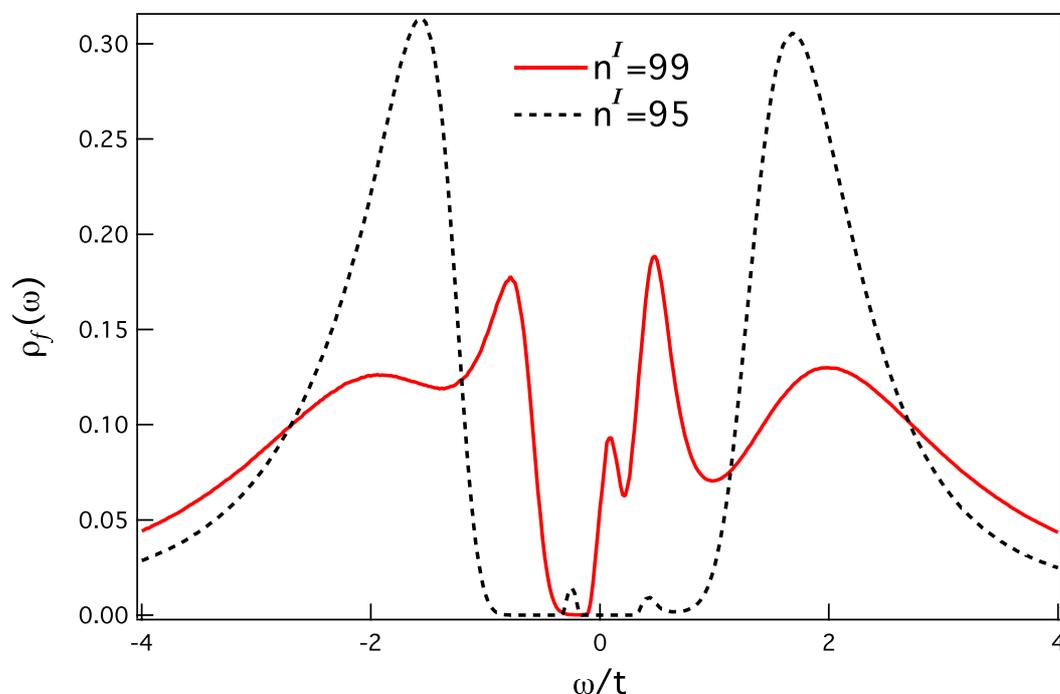


图 5-1 杂质含量为 99% (红色实线) 和 95% (黑色点线) 时中心 f 电子的态密度

类似于第 4 章的讨论,我们也可以从导带电子的分布图来讨论金属—绝缘相变的机理和相变点,在图 5-2 中的杂质含量分别为 5%, 15%, 91% 和 99%。(a) 中我们设计 5 个杂质的分布为一个孤立的、两个最近邻的和两个次近邻的,最近邻的两个杂质处的导带电子分布不同于其他的分布情况,不再是衰减分布而是递增分布。在 (b) 中,我们设计了右上角的三个紧邻的杂质,中间杂质处的情况跟 (a) 图中最近邻的两个杂质的情况类似,左下角绿色格点处表示的 8 个杂质,这种杂质的分布情况使导带电子占据数的分布变成了震荡图像,可以肯定,该区域肯定不再是绝缘态而变成了金属态。由这些分析以及第 4 章中我们得到的杂质的相干长度可以估计,引入的杂质要使体系整体上由绝缘态变为金属态,其含量至少要达到 30%,但也不会超过 40%,其精确的临界值是我们下一步工作的重点。

掺杂进入金属态区域时,导带电子的分布发生了彻底变化,不再是衰减的图像,图 (c) 和图 (d) 是掺杂 91% 和 99% 的导带电子分布图,可以看出,分布变成了沿对角线方向的对称的各向异性的图形,不再是掺数量杂质时周围导带电子分布沿横纵轴对称,说明相变的过程不是连续的二级相变,而是某个临界值处

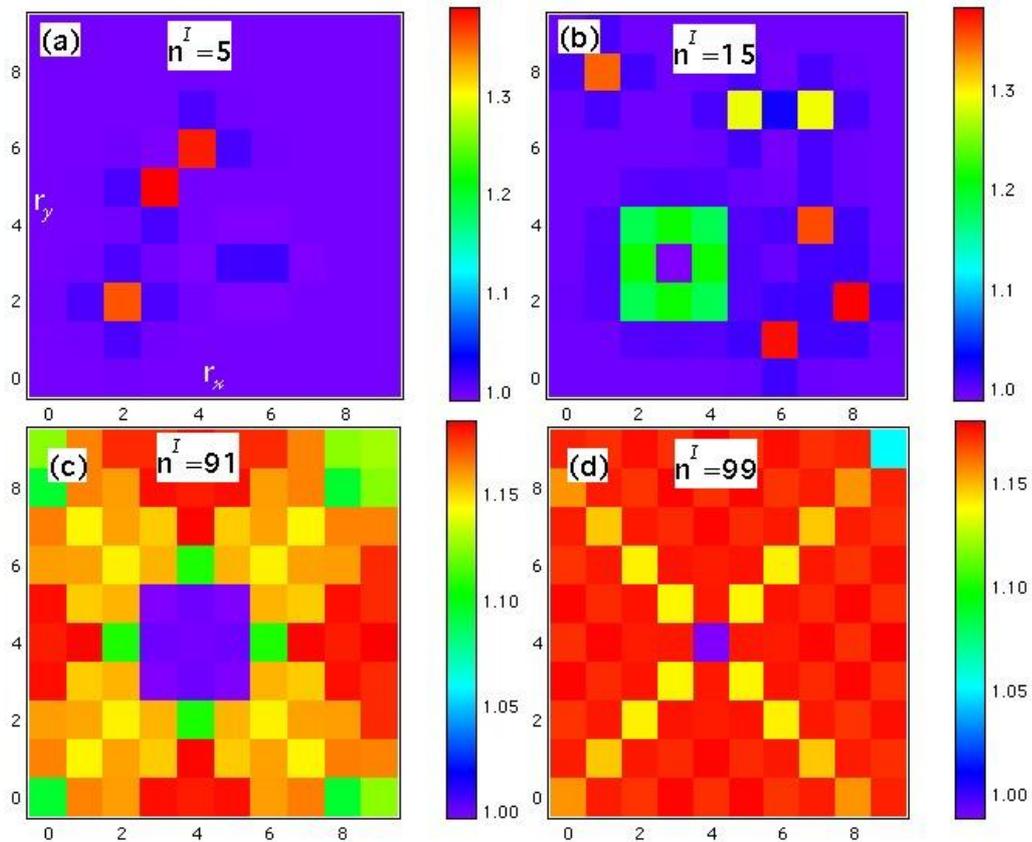


图 5-2 杂质含量分别为 5% (a) 15% (b) 91% (c) 99% (d) 时导带电子分布图。

的突变。这个观点也可以从态密度的角度来解释，我们得到的态密度图中，局域束缚态局限于最近邻和次近邻，所以不可能像 P. Schlottmann 等人的结论中描述的那样，能隙中逐渐变宽的能带填满能隙才导致金属—绝缘相变。显然，我们认为只有当各点处的杂质导致的局域束缚态在次近邻处叠加起来，体系绝大部分区域均呈现金属性质时，相变就发生了。这是一个突变的过程，但它不同于随库仑相互作用增大导致的 Mott 金属绝缘相变、压强增大导致的 Wilson 金属绝缘相变以及由费米面变化导致的 Anderson 金属绝缘相变等，这是由于近藤绝缘体态的能隙中额外的电子态—局域束缚态在一定掺杂含量时导致的相变，这一过程体现的是逾渗（percolation）的物理。

## 5.2 相变的热力学性质

尽管相变过程中电子结构、态密度都发生了变化，但体系的热力学性质却并没有发生突变，我们研究体系总体的动能势能以及比热（图 5-3 所示），随着掺杂的增加，一直呈现线性变化的趋势，而体系的化学势、电子占据数一直是确定的（巨正则系综）。这一结论与 F. P. Toldin<sup>[55]</sup>的结论类似，他用 Kondo-Heisenberg 模型计算随机无序的低含量掺杂时，体系的电子结构已经完全无序化了，但却对空间平均的热力学性质影响甚小。

金属绝缘的相变可以通过计算体系的输运性质（例如电导）来体现，电导必然会有随温度降低而降低的绝缘体态到随温度降低而升高的金属态的转变，由此我们也能得到准确的相变点，电导的计算工作正在进行当中。

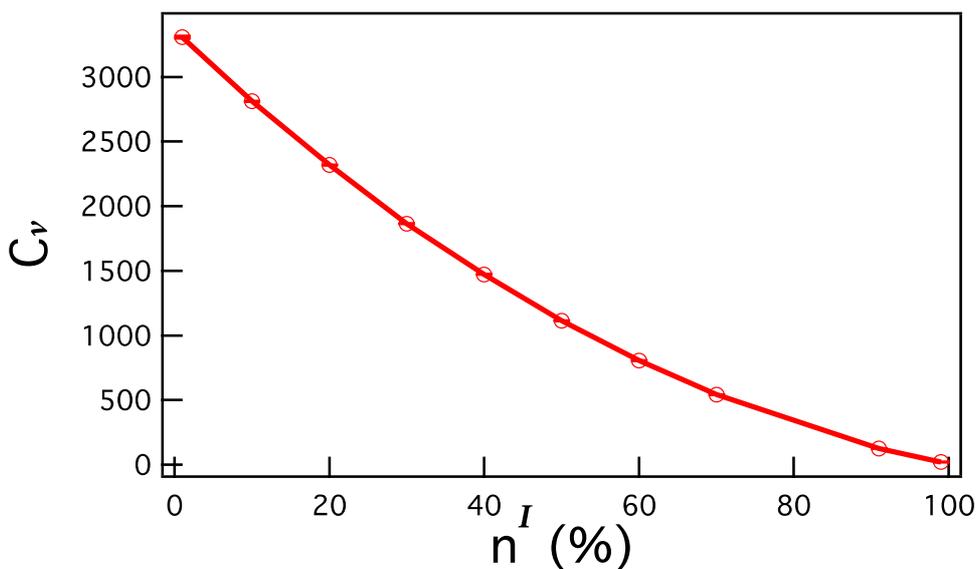


图 5-3 掺杂过程中体系比热的变化

### 5.3 本章小结

本章我们做了一些掺多个杂质的计算，我们期望得到相变点，给出相变的机理，到目前为止得到的主要结论包括：

- (1) 相变点在 30%—40% 的掺杂量之间。
- (2) 相变为一级相变，在临界值附近发生突变。
- (3) 相变的机理不是能隙被逐渐填满的过程，而逾渗的物理机制。
- (4) 相变过程体系的热力学性质连续变化，但预期体系的输运性质必然发生改变。

## 6 结论

本文采用周期性 Anderson 模型来模拟重费米子材料的杂化物理,运用行列式量子蒙特卡罗法的数值方法精确求解这一强关联理论模型,比以前的近似方法求得更可靠的数值结果。主要考虑  $10 \times 10$  晶格上的单占据的导带电子和 f 电子,晶格的大小足够体现所有长程的物理量性质,且受尺寸效应影响不大,在这样的双层正方晶格上看到了比其他不同区域更多的物理现象。文章主要的思路是:首先研究未掺杂的近藤晶格在不同温度区域和杂化区域可能体现出来的性质,给出有温的杂化相图,然后在晶格中心掺入单个近藤空穴,替换掉该处的 f 电子,考虑实验上看到的杂化密度波等性质,最后,连续地掺入多个杂质,观察掺杂过程中出现的金属-绝缘相变,得到的主要结论包括:

(1) 未掺杂的近藤晶格中,低温下,导带电子随杂化强度的增加,经历了从金属态到近藤绝缘体态的相变过程。局域的 f 电子经历了从无能隙到打开较窄能隙,再到较窄能隙关闭,然后打开更宽能隙的过程。

(2) 分析杂化过程中导带电子和 f 电子的磁性性质, f 电子从最初的顺磁金属态,相变到反铁磁的 Slater 绝缘体态,再相变到顺磁的近藤绝缘体态。相应的较窄的能隙为 Slater 能隙,较宽的能隙为近藤单态能隙。

(3) 随杂化强度增加,导带电子和 f 电子的耦合强度增加,导带电子参与形成近藤单态,屏蔽掉 f 电子之间的 RKKY 相互作用导致的反铁磁作用,最终使 f 电子成为顺磁态。

(4) 给出的有限温 T-V 相图中,高温下导带电子和 f 电子均为金属态到近藤绝缘体的相变过程,低温下在中间区域, f 电子为反铁磁绝缘体,而导带电子此时仍为无能隙的金属态,表现了轨道选择的相变过程,其他相变过程是同步的。该有限温的相图做外延时与零温相图是一致的。

(5) 在近藤晶格的反铁磁绝缘体区域和近藤绝缘体区域分别掺入单个杂质时,导带电子在反铁磁区域为震荡分布,这是因为除了导带电子和 f 电子之间高阶的跃迁过程外,占主导的是杂质附近导带电子之间的跃迁。在近藤绝缘体区域为衰减分布,这是因为杂质对导带电子的散射作用在很宽的能隙作用下很快地衰减下去了。

(6) 杂化强度在两个区域一直呈现衰减的空间分布,既不受导带电子分布影响,也没有看到杂化密度波的出现,这与我们选取的模型有关,也与所选取的参数范围有关。

(7) 随杂化强度增加,杂质处的导带电子由单占据逐渐变为双占据;随杂质能级的增加,杂质处的导带电子先增后减,出现了最大值,最终趋于单占据。

其有效能级可以表示为 $-V^2/\epsilon_f^I$ 。

(8) 在近藤绝缘体区域, 掺杂在周围的导带电子和 f 电子原本很宽的杂化能隙中间引入了局域束缚态, 其权重随位置变化由大到小的排序为杂质处的导带电子、最近邻处的 f 电子、最近邻处的导带电子以及次近邻处的 f 电子。

(9) 随杂质能级从正值方向升高, 局域束缚态逐渐从带隙的边缘向费米面处移动。杂质能级为负值时, 也出现了类似的局域束缚态, 且也随着从负值方向升高而向能隙中央移动。

(10) 单个杂质对导带电子分布的影响、杂化强度扰动的影响以及局域束缚态的影响局限于最近邻和次近邻。

(11) 在近藤绝缘体区域掺多个杂质时, 杂质含量为 30%—40% 时, 体系发生由绝缘体到金属的相变, 该相变为一级相变。

(12) 该金属—绝缘相变是局域束缚态是导致的, 反映的是逾渗的物理机制, 不是近藤能隙被局域束缚态逐渐填满的连续二级相变过程。相变过程体系的热力学性质 (例如比热) 不发生突变, 但体系的输运性质将发生突变。

## 参考文献

- [1] Stewart G R. Heavy-fermion systems [J]. *Reviews of Modern Physics*, 1984, 56: 755-787.
- [2] Kadowaki K and Woods S B. Universal relationship of the resistivity and specific heat in heavy-fermion compounds [J]. *Solid State Communications*. 1986, 58: 507-509.
- [3] Beal-Monod M T. Field effects in strongly enhanced paramagnets [J]. *Physica B*, 1982, 109-110: 1837-1848.
- [4] Brodale G E, Fischer R A, Phillips N E et al. Pressure Dependence of Spin-Fluctuation Effects in the Specific Heat of the Heavy-Fermion Superconductor  $UPt_3$  [J]. *Physical Review Letters*, 1986, 57: 234-237.
- [5] Misra P. *Heavy-Fermion Systems* [M]. Elsevier, 2007, 2.
- [6] Seaman C L, Maple M B, Lee B W et al. Evidence for non-Fermi liquid behavior in the Kondo alloy  $Y_{1-x}U_xPd_3$  [J]. *Physical Review Letters*, 1991, 67:2882-2885.
- [7] Steglich F, Aarts J, Bredl C D *et al.* Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism:  $CeCu_2Si_2$  [J]. *Physical Review Letters*, 1979, 43:1892-1896.
- [8] Mydosh J A, Oppeneer P M. Colloquium: Hidden order, superconductivity, and magnetism: The unsolved case of  $URu_2Si_2$  [J]. *Review of Modern Physics*, 2011, 83:1301-1322.
- [9] Si Q. and Steglich F. Heavy Fermions and Quantum Phase Transitions [J]. *Science*, 2010, 329:1161-1166.
- [10] Si Q, Quantum Criticality and Global Phase Diagram of Magnetic Heavy Fermions [J]. *Physica Status Solidi B*, 2010, 247:476-484.
- [11] Si Q, Rabello S, Ingersent K et al. Locally-critical Quantum Phase Transitions in Strongly Correlated Metals [J]. *Nature*, 2001, 413:804-808.
- [12] Yang Y F, Pines D. Universal behavior in heavy-electron materials [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100:096404.
- [13] Yang Y F. Anomalous Hall effect in heavy electron materials [J]. *Physical Review B*, 2013, 87:045102.
- [14] Yang Y F, Fisk Z, Lee H et al. Scaling the Kondo lattice [J]. *Nature*, 2008, 454:611-613.
- [15] Yang Y F, Pines D. Emergent states in heavy-electron materials [J]. *Proceedings of the National Academy of the Sciences of the United States of America*, 2012,

109:E3060.

- [16] Yang Y F, Urbano R, Curro N J et al. Magnetic Excitations in the Kondo Liquid: Superconductivity and Hidden Magnetic Quantum Critical Fluctuations [J]. *Physical Review Letters*, 2009, 103:197004.
- [17] Hamidian M H, Schmidt A R, Fermo I A et al. How Kondo-holes create intense nanoscale heavy-fermion hybridization disorder [J]. *Proceedings of the National Academy of the Sciences of the United States of America*, 2011, 108:18233-18237.
- [18] Schmidt A R, Hamidian M H, Wahl P et al. Imaging the Fano lattice to ‘hidden order’ transition in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [J]. *Nature*, 2010, 465:570-576.
- [19] Aynajian P, Eduardo H S N, Parker C V et al. Visualizing the formation of the Kondo lattice and the hidden order in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [J]. *Proceedings of the National Academy of the Sciences of the United States of America*, 2010, 107:10383-10388.
- [20] Steglich F, Ahlheim U, Rauchschalbe U et al. Heavy fermions and superconductivity: “superconducting spectroscopy” of non-magnetic impurities in CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [J]. *Physica B*, 1987, 148:6–13.
- [21] Lin C, Wallash A, Crow J E et al. Heavy-fermion behavior and the single-ion Kondo model [J]. *Physical Review Letters*, 1987, 58:1232–1235.
- [22] Torre AL L, Visani P, Dalichaouch Y et al. Th-doped URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: influence of Kondo holes on coexisting superconductivity and magnetism [J]. *Physica B*, 1992, 179:208–214.
- [23] Bauer ED, Yang Y, Capan C et al. Electronic inhomogeneity in a Kondo lattice [J]. *Proceedings of the National Academy of the Sciences of the United States of America*, 2011, 108:6857–6861.
- [24] Paglione J, Sayles T A, Ho P C et al. Incoherent non-Fermi liquid scattering in a Kondo lattice [J]. *Nature Physics*, 2007, 3:703–706.
- [25] Lawrence JM, Graf T, Hundley M F et al. Kondo hole behavior in Ce<sub>0.97</sub>La<sub>0.03</sub>Pd<sub>3</sub> [J]. *Physical Review B*, 1996, 53:12559–12562.
- [26] Schlottmann P, Hellberg C S. Metal - insulator transition in dirty Kondo insulators [J]. *Journal of applied physics*, 1996, 79:6414-6416.
- [27] Petrovic C, Bud’ko S L, Kogan V G et al. Effects of La substitution on the superconducting state of CeCoIn<sub>5</sub> [J]. *Physical Review B*, 2002, 66:054534.
- [28] Slebarski A and Spalek J. Universal Scaling and a Novel Quantum Critical Behavior of CeRhSb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> [J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95, 046402.
- [29] Spalek J, Slebarski A, Goraus J et al. From Kondo semiconductor to a singular

- non-Fermi liquid via a quantum critical point: The case of  $\text{CeRhSb}_{1-x}\text{Sn}_x$  [J]. *Physical Review B*, 2005, 72, 155112.
- [30] Slebarski A and Goraus J. Effect of Pd doping on the Kondo insulating state in  $\text{CeRh}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Sb}$  [J]. *Physica Status Solidi B*, 2010, 247:710-712.
- [31] Adroja D T, Rainford B D, Neville A J et al. A comparative study of suppression of the energy gap with La substitution in the Kondo insulators:  $\text{CeNiSn}$  and  $\text{CeRhSb}$  [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1996, 161: 157-168.
- [32] Slebarski A, Spalek J, Fijalkowski M et al. Kondo-hole conduction and magnetism of the lightly La-doped Kondo insulator  $\text{CeRhSb}$  [J]. *Physical Review B*, 2010, 82: 235106 .
- [33] Slebarski A and Spalek J, From Kondo semimetal to spin-glass behavior in doped  $\text{CeNi}_{1-\delta}\text{Sn}_{1+\delta-x}\text{Sb}_x$  system [J]. *Philosophical Magazine*, 2009, 89:1845-1859.
- [34] Spalek J and Slebarski A. Stabilization of Kondo Semiconductor State by Sb Doping of  $\text{CeNi}_{1-\text{sigma}}\text{Sn}_{1+\text{sigma}}$  and the General Criterion of Its Appearance [J]. *Acta Physica Polonica A*, 2008, 114:7-14.
- [35] Hou Y, Luo J, Zheng P et al. Magnetic properties of pseudogap in  $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$  [J]. *Physics Letters A*, 2007, 367:379-382.
- [36] Bruckl A, Neumaier K, Probst Ch et al. Disorder-induced heavy fermion behavior in  $\text{CeNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sn}$ -alloys [J]. *Physica B*, 1997, 240:199-204.
- [37] Echizen Y, Takabatake T, Effect of Kondo-hole impurity on the pseudogap in  $\text{CeNiSn}$  [J]. *Physica B*, 1999, 259:292-299.
- [38] Li Z Z, Xu W, Chen C et al. Alloying effects of Kondo insulators [J]. *Physical Review B*, 1994, 50:11332-11339.
- [39] Schlottmann P. Effects of doping in Kondo insulators [J]. *Journal of Applied Physics*, 1994, 75:70447049.
- [40] Schlottmann P. Impurity bands in Kondo insulators [J]. *Physical Review B*, 1992, 46:998-1004.
- [41] Schlottmann P. Interacting Kondo holes in a Kondo insulator [J]. *Physica B*, 1995, 207:816-818.
- [42] Schlottmann P. Influence of a Kondo-hole impurity band on magnetic instabilities in Kondo insulators [J]. *Physical Review B*, 1996, 54:12324-12331.
- [43] Sollie R and Schlottmann P. Local density of states in the vicinity of a Kondo hole [J]. *Journal of Applied Physics*, 1991, 70:5803-5805.
- [44] Sollie R and Schlottmann P. A simple theory of the Kondo hole [J]. *Journal of*

- Applied Physics, 1991, 69:5478-5480.
- [45]Slebarski A, Jezierski A. Influence of the Kondo-hole impurities on the electronic structure of CeNiSn and CeRhSb [J]. Physical Review B, 1998, 58:4367-4371.
- [46]Slebarski A, Fijalkowski M. Kondo-insulating state in CeNi<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub>Sn as a function of carrier number [J]. Physica B, 2009, 404:2969-2971.
- [47]Goraus J, Slebarski A. Quantum critical transition from Kondo insulator to metal state studied by band-structure calculations for doped compounds: CeRhSb and CeNiSn [J]. Physica Status Solidi B, 2013, 250:533-536.
- [48]Tomas A, Chen C C, Scalettar R et al. Advancing Large Scale Many-Body QMC Simulations on GPU Accelerated Multicore Systems [R]. Washington, DC, USA, IEEE Computer Society, 2012.
- [49]Lee R, Chung I H, Bai Z. Parallelization of Determinant Quantum Monte Carlo Simulation of Strongly Correlated Electron Systems [R]. Washington, DC, USA, IEEE Computer Society, 2010.
- [50]Gubernatis J E, Jarrell M, Silver R N et al. Quantum Monte Carlo simulations and maximum entropy: Dynamics from imaginary-time data [J]. Physical Review B, 1991, 44:6011-6029.
- [51]Euverte A, Hebert F, Chiesa S et al. Kondo screening and Magnetism at Interfaces [J]. Physical Review Letters, 2012, 108:246401.
- [52]S Doniach. The Kondo lattice and weak antiferromagnetism [J]. Physica B+C, 1977, 91:231:234.
- [53]Vekic M, Cannon J W, Scalapino D J et al. Competition between Antiferromagnetic Order and Spin-Liquid Behavior in the Two-Dimensional Periodic Anderson model at Half Filling [J]. Physical Review Letters, 1995, 74:2367-2370.
- [54]Figgins J and Morr D K. Defects in Heavy-Fermion Materials: Unveiling Strong Correlations in Real Space [J]. Physical Review Letters, 2011, 107, 066401.
- [55]Toldin F P, Figgins J, Kirchner S et al. Disorder and quasiparticle interference in heavy-fermion materials [J]. Physical Review B, 2013, 88,081101.
- [56]Zhu J X, Julien J P, Dubi Y et al. Local Electronic Structure and Fano Interference in Tunneling into a Kondo Hole System [J]. Physical Review Letters, 2012, 108, 186401.
- [57]Figgins J and Morr D K. Differential Conductance and Quantum Interference in Kondo Systems [J]. Physical Review Letters, 2010, 104, 187202.

## 攻读学位期间主要的研究成果目录

- [1] **Wei Lanying**, Qi Weihong. Surface segregation of Au–Ag bimetallic nanowires. *Computational Materials Science*. 2013, 69:374-380.
- [2] Ouyang Bin, Qi Weihong, Liu Chenze, Wang Xing, **Wei Lanying**, Sun Chang Q. Size and shape dependent order–disorder phase transition of Co–Pt nanowires. *Computational Materials Science*. 2012, 63:286-291.
- [3] Xiong Shiyun, Qi Weihong, Huang Baiyun, Wang Mingpu and **Wei Lanying**. Gibbs Free Energy and Size-Temperature Phase Diagram of Hafnium Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011, 115:10365-10369.

## 致谢

我能顺利完成硕士学业离不开齐卫宏的辛苦指导，他指导我学习基础课程，提供机会让我参与到创新实验室的项目当中进行锻炼，让我学会了最基本的编程和模拟技能，同时也让我明白了做理论计算与实验密切相关的重要思想。硕士期间发表的论文是在齐卫宏老师指导下完成的，他做科研一直胸有成竹，对我们的情况也掌握得很好，使我较顺利地在国外核心期刊上发表了论文。齐老师为了我的前途着想，支持我到中科院物理研究所联合培养，对此表示深深地感谢！课题组的李周老师、汪明朴老师为我的科研工作提供了很多便利和教诲，在此一并表示感谢！

本论文的选题、做计算、分析结果主要是在中科院物理研究所联合培养期间在杨义峰研究员的指导下完成的，与发表的论文无关。杨老师治学严谨、要求严格、知识渊博、实事求是的科研态度让我受到了较好的锻炼，获益匪浅。感谢杨老师两年对我的学习和工作倾注的大量心血。

课题组的贾延琳、陈畅、肖柱、虞红春、雷前、刘娜、董琦祎、魏海根、陈伟、张睿、雷虎、李旭、盛晓菲、夏福中、申雷诺、谢虎、李愿、庞咏、王琦等博士，吴一凤、肖韬、张龙、向紫祺等硕士以及中科院物理研究所 T03 课题组的谢能、张树峰、李宇、林赫羽、刘敏同学在生活和学习上给予了帮助，衷心地感谢你们！

我还要感谢我的父母家人，硕士期间一直给予无私的奉献和支持，才能让我无后顾之忧地进行科研工作。感谢李华斌同学一直陪伴在身边，给我督促和鼓励，非常感谢你们！