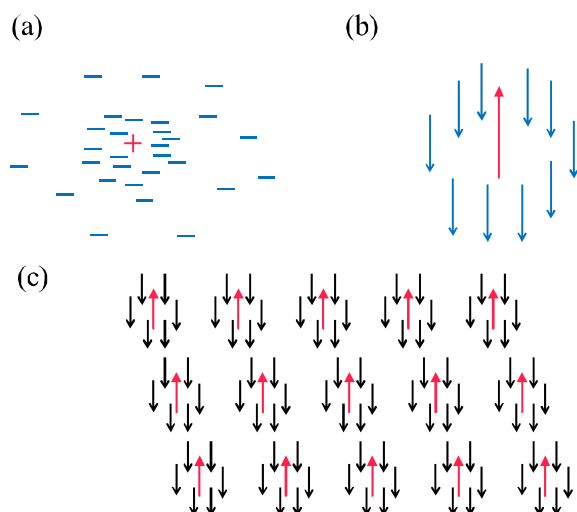


# 近藤效應新翻轉：拓撲近藤絕緣體與半金屬

國立清華大學物理系 牟中瑜

## 一、前言

當一個正電荷置於金屬中時，金屬的自由電子會聚集在正電荷附近將其屏蔽，使得遠離正電荷的電子所見到的等效電荷為零（如圖一(a)所示），此一屏蔽效應有一自旋的版本，是為近藤效應(Kondo effect)。如圖一(b)所示，在近藤效應中，引入金屬中的磁性雜質之自旋與自由電子之自旋為反鐵磁(antiferromagnetic)耦合，使得雜質的自旋在所謂的近藤溫度 $T_K$ 之下被屏蔽，造成剩餘電阻率隨溫度的降低而反常增大(如圖二(b)實線所示)。單一雜質的近藤效應可以推廣到當系統有許多磁性雜質的情形，特別是當雜質形成晶體成為近藤晶格(如圖一(c)所示)，此時，單一雜質之自旋與自由電子的自旋因反鐵磁耦合為總自旋為零的束縛能量(bound energy)發展為能隙(gap)，使得當每一個晶格點貢獻2個電子時，整個系統成為一個絕緣體，稱為近藤絕緣體(Kondo insulator)。如圖二(a)所示，近藤絕緣體一

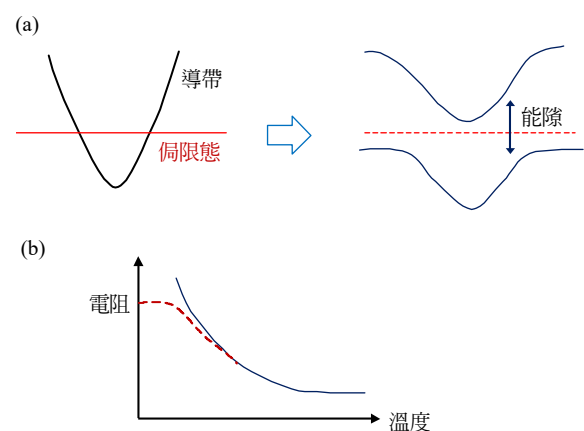


圖一 (a)電荷屏蔽效應示意圖(b)近藤效應示意圖(c)近藤晶格示意圖

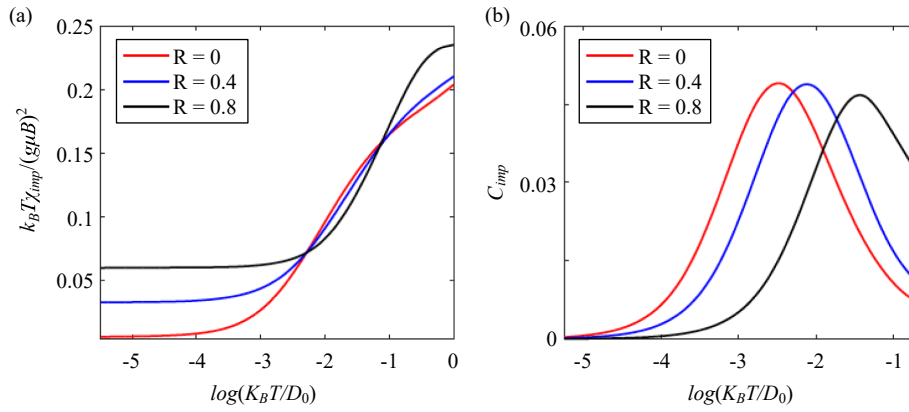
般可以由比較侷限的電子態(如 f 軌道的電子態)與導帶(如 d 軌道電子形成的能帶)的混成達到。由於能隙的產生，其電阻對溫度的量度應該隨溫度下降而升高(如圖二(b)實線所示)，然而過去多年的實驗測量卻發現某些近藤絕緣體如 $\text{SmB}_6$ ，其電阻在低溫時並不隨溫度下降而繼續上升，而是會如圖二(b)虛線所示達到飽和[1]，此一現象在過去是個謎，一直沒發現電阻達飽和的原因，直到最近拓撲絕緣體的發展，美國 Rutgers 大學 Coleman 教授領導的研究小組才發現 $\text{SmB}_6$ 與一般近藤絕緣體不同，本身為一拓撲近藤絕緣體[2]，類近藤絕緣體具有可以導電的表面態，電阻的飽和來自 $\text{SmB}_6$ 的表面態。這個發現開啓了近藤效應一個新的翻轉研究熱潮。

## 二、自旋軌道耦合對近藤效應的修正

$\text{SmB}_6$ 之能夠成為拓撲近藤絕緣體的一個重要因子為參與近藤效應的侷限(localized)電子與導帶的混成包括了自旋與軌道的耦合，這是因為導帶電子與侷限 f 軌道電子角動量差 1 的結果，



圖二 (a)近絕緣體體能隙產生示意圖(b)近絕緣體體電阻與溫度關係(實線)以及拓撲近絕緣體體電阻與溫度關係(虛線)[1]



圖三 利用數值重整化群分析所得雜質與導帶之自旋軌道耦合對雜質(a)磁化率與(b)比熱之影響，其中  $R$  為自旋軌道耦合強度、 $T$  為溫度、而  $D_0$  為費米能附近的能量隔斷(energy cutoff)

我們分析了此自旋軌道耦合對單一雜質之近藤效應的影響。首先，我們發現侷限電子的自旋  $\vec{s}$  與導帶電子之軌道角動量耦合最一般情況可有三種耦合： $J_1 \vec{s}_{k,k'} \cdot \vec{s}$ 、 $J_2 (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{s}_{k,k'} \times \vec{s}$  以及  $J_3 [(\vec{s}_{k,k'} \cdot \vec{k})(\vec{k}' \cdot \vec{s}) + (\vec{s}_{k,k'} \cdot \vec{k}')(\vec{k} \cdot \vec{s})]$ ，其中  $\vec{s}_{k,k'}$  為導帶電子由動量  $\vec{k}$  態散射到  $\vec{k}'$  態之間的自旋矩陣， $J_1$  與  $J_2$  是由自旋軌道耦合所產生。利用重整化群(renormalization group)分析可得三個耦合常數  $J_1$ 、 $J_2$  與  $J_3$  隨尺度  $l$  變換的方程式(flow equation)為[3]

$$\frac{dg_1}{dl} = -(g_1^2 + g_2^2),$$

$$\frac{dg_2}{dl} = -g_2(g_1 + g_3),$$

$$\frac{dg_3}{dl} = -(g_3^2 + g_2^2),$$

其中  $g_n = 2\rho J_n$  ( $\rho$  為費米能的態密度) 為無單位之耦合參數，此方程式的解在尺度  $l$  為近藤溫度  $T_K$  時發散，由此可解出

$$T_K = D_0 e^{-\frac{1}{2\rho(J_1+J_3)}}.$$

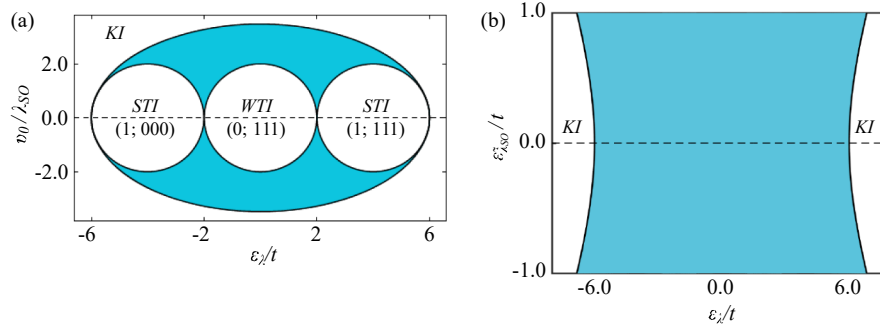
因此，相較於無自旋軌道耦合之近藤效應( $J_3 = 0$ )，近藤溫度因自旋軌道耦合而增加。

另一個自旋軌道耦合的效果是：當自旋軌道耦合時，自旋與軌道角動量皆不是好的量子數，而是自旋與軌道角動量相加之總角動量為好的量子數，因此此時自旋的屏蔽換為總角動量的屏

蔽。數學上，探討此時總角動量的屏蔽可先將電子在  $\vec{k}$  空間的消滅算符  $C_{k\sigma}$  以軌道角動量本徵態  $Y_l^m(\hat{k})$  展開得到電子軌道角動量算符  $C_{l\sigma}^m$ ，結合不同的  $l$  與自旋  $\sigma$  可以將電子消滅算符以總角動量表示為  $C_j^m$ ，我們進一步利用了數值重整化群(numerical RG) [4-6] 分析了單一雜質與導帶電子自旋軌道耦合的基態，在此方法中，將能量空間 5 轉變成一維的空間，整個問題形成一個雜質自旋與兩個一維半無限長不同角動量管道的耦合，再透過 Wilson 的反覆截斷(truncation)與加入的重整化過程[4]，可以計算出雜質的比熱與磁性。如圖三(a) and (b)所示，當自旋軌道耦合強度  $R$  增加時，比熱的峰值(對應到近藤溫度)增加，顯示近藤溫度增加，與重整化分析得到的結果一致，而當溫度趨近零時，比熱趨近零，但磁化率卻不為零，且自旋軌道耦合愈大，零溫的殘餘值愈大，顯示自旋的自由度並沒有完全因近藤效應而消失，這正是前面所說的，因為此時總角動量為好的量子數，因此近藤效應對應到的是總角動量的屏蔽，使得自旋與軌道角動量分別仍具自由度之故。因此，我們的數值解指出近藤溫度以下電子仍有自由度，對多個雜質時，系統可以不形成絕緣體。

### 三、拓撲近藤半金屬與有限溫度費米子臨界點

由我們數值重整化群的分析可知當導帶電子與侷限  $f$  軌道電子間為自旋軌道耦合時，在近藤溫度以下，電子仍有自由度而可以不形成近藤



圖四 (a)自旋軌道耦合矩陣 $V_k = v_0 I + 2\lambda_{SO} \vec{\sigma} \cdot \sin \vec{k}$ 的相圖，其中 $\varepsilon_\lambda = (\varepsilon_d + \lambda)/(1 + \eta r^2)$  ( $\varepsilon_d$ 為f軌道電子能量中值、 $\eta$ 為f軌道電子能帶寬)為等效能量參數， $t$ 為電子跳躍振幅(hopping amplitude)，而STI、WTI與KI為強、弱拓撲絕緣體相與普通的近藤絕緣體相，藍色區域為具結點線之拓撲半金屬，在 $\frac{\varepsilon_\lambda}{t} = -2, 2$ 且 $v_0 = 0$ 兩點則為狄拉克半金屬[3] (b)具軸對稱之2維自旋軌道耦合 $V_k = 2\lambda_{SO} \vec{\sigma} \cdot \sin \vec{k}_{2D}$ 的相圖，其中 $\varepsilon_{\bar{\lambda}_{SO}} = \bar{\lambda}_{SO}/(1 + \eta r^2)$ ， $\bar{\lambda}_{SO}$ 為導帶電子的自旋軌道耦合，藍色區域為外爾半金屬[7]

絕緣體。我們的研究(見以下的簡介)進一步發現，在近藤溫度以下，自旋軌道耦合可以使近藤絕緣體轉變為半金屬，此半金屬是因為近藤絕緣體相轉變到拓撲近藤絕緣體相時，能帶反轉(band inversion)所造成的半金屬相。很特別的是，由於近藤效應本身與溫度有關，所形成的半金屬相也可以發生在有限溫度，造成電子的等效質量在某一有限溫度 $T_D$ 消失： $m^2 = \alpha(T - T_D)$ ， $T_D$ 因此成為費米子(電子)的臨界溫度，與傳統相變中的臨界點不同(為波色子或是古典場的臨界點)，是為費米子臨界點，此為一個全新的臨界點。

要進一步確認這些近藤溫度以下的電子能譜結構，我們採取從屬波色子(slave-boson)方法，將在位置 $i$ 上的f軌道電子算符表示為自旋子(spinon) $f_{i\sigma}$ 與電洞子(holon) $b_i$ ： $d_{i\sigma}^\dagger = f_{i\sigma}^\dagger b_i$ ，假設在近藤溫度以下，電洞子 $b_i$ 發生波色愛因斯坦凝結： $\langle b_i \rangle = r$ ，如此導帶電子 $C_{i\sigma}^\dagger$ 與局限f軌道電子 $d_{i\sigma}$ 之耦合， $V_{ij}^{\alpha\beta} C_{i\alpha}^\dagger d_{j\beta}$ ，不為零且可以導帶電子 $C_{i\sigma}^\dagger$ 與自旋子 $f_{i\sigma}$ 表示，而決定近藤溫度以下電子能譜的漢米頓(Hamiltonian)則可以在動量 $k$ 空間中完全以 $C_{k\sigma}^\dagger$ 與 $f_{k\sigma}$ 表示：

$$H = \sum_{k\sigma} (C_{k\sigma}, f_{k\sigma})^\dagger h_k (C_{k\sigma}, f_{k\sigma}) + N\lambda(r^2 - 1),$$

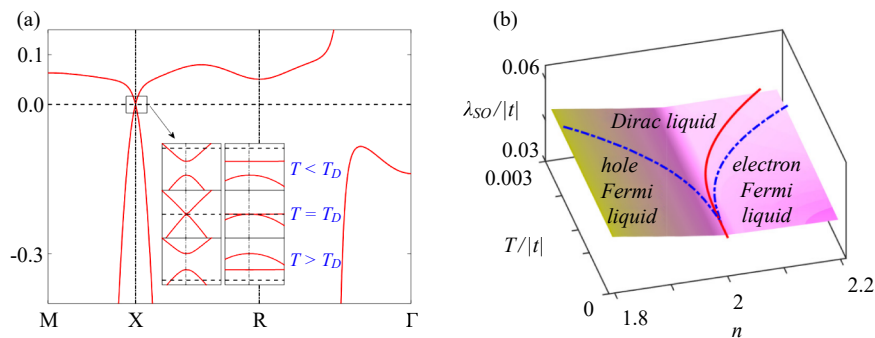
其中 $N$ 為晶格點數， $\lambda$ 為用以要求每一晶格點上要求自旋子數與電洞子數和為1的拉格朗乘數(Lagrange multiplier)，而 $h_k$ 為一 $4 \times 4$ 矩陣由導帶

電子能譜 $\xi_k$ 、自旋子能譜 $\xi_k^d$ 與導帶電子/自旋子耦合矩陣 $V_k (= v_0 I + 2\lambda_{SO} \vec{\sigma} \cdot \sin \vec{k})$ 組成[3]：

$$h_k = \begin{pmatrix} \xi_k I & V_k \\ V_k & \xi_k^d I \end{pmatrix}.$$

$h_k$ 的固有值(eigenvalues) $E_k$ 決定了近藤溫度以下的電子能譜，特別是由 $E_k = 0$ 可以決定半金屬發生的條件。圖四(a)為計算出的相圖，我們發現自旋軌道耦合可以使得原先拓撲絕緣體能隙上下的能帶發生反轉，此反轉發生在等效能量參數 $\varepsilon_\lambda/t = -2, 2$ 且 $v_0 = 0$ 兩點，形成狄拉克半金屬(Dirac semimetal)，而在藍色區域則形成具結點線(nodal line)之拓撲半金屬，因此確認了數值重整化群的分析結果，近藤晶格系統可以在相當大的系統參數空間中是半金屬，可以包括不同相的半金屬。除了導帶電子與局限f軌道電子間可以有自旋軌道耦合外，導帶電子本身亦可能具有自旋軌道耦合，如圖四(b)所示，當自旋軌道耦合為2維且具有軸對稱時，此時拓撲絕緣體相消失而形成外爾半金屬(Weyl semimetal)。

由以上我們的工作可知在包含自旋軌道耦合後，在相當大的系統參數空間中近藤晶格可以是半金屬，並且可以實現所有重要的半金屬相。這些半金屬相除了可以透過材料參數的調整實現外，最重要的是它可以透過溫度的調控來實現，這是因為在近藤效應下的能帶結構與溫度有



圖五 (a)近藤晶體隨溫度狄拉克點出現的情形 (每個晶格點上的電子數為2.074, 電子最近鄰跳躍振幅為-1, 電子次近鄰跳躍振幅為-0.3,  $\lambda_{so} = 0.2$ ,  $\eta = 0.05$ ,  $\varepsilon_d/t = 3.19$ ) [4] (b)近藤晶體電子態具有狄拉克點在溫度、自旋軌道耦合 $\lambda_{so}$ 與晶格點上的電子數 $n$ 形成一曲面, 在此曲面上, 電子數少時形成電洞費米液態, 電子數多時形成電子費米液態, 中間為由狄拉克點控制的狄拉克電子液態[4]

關之故 (透過 $r$ 與 $\lambda$ 的溫度變化)。圖五(a)所示為典型參數的近藤晶體隨溫度變化展現半金屬態 (狄拉克點在 X 點) 相變的情形, 同樣的相變也發生在導帶具有自旋軌道耦合的近藤晶體[7], 此時出現在相變臨界點的為有線溫度外爾點。實際能展現有限溫度狄拉克點的材料參數形成一曲面如圖五(b)所示, 其中電子數小於 2 時形成電洞費米液態(Fermi liquid), 電子數多於 2 形成電子費米液態, 中間則由電子數為 2 之狄拉克點控制的狄拉克電子液態(Dirac liquid) [4] (如果相變臨界點為有線溫度外爾點, 則形成外爾電子液態)。在狄拉克電子液態中, 近藤晶體展現類似一般相變臨界溫度 $T_D$ 附近的乘幂尺度變換行為(power-law scaling)[4], 例如: 電阻率在 $T_D$ 附近達最大並以 $\rho(T) \propto T^{-1}f[T/(T - T_D)]$ 之尺度變化形式展現[4], 這使得狄拉克電子液態形成電子在有限溫度下一個新的臨界態(critical state)。

#### 四、結語

近藤效應自 1964 年由近藤淳從理論上闡明了該效應的形成機制後到今年已將近 55 年, 除了新的分析近藤效應的理論工具 (如 Wilson 的數值重整化群分析) 外, 並沒有更進一步的發展, 直到最近引入自旋與軌道耦合後, 我們發現近藤晶體在近藤溫度以下可以有更豐富的電子結構相圖, 特別是它可以實現相對論

電子態, 並且可在有限溫度下實現電子的臨界態。目前實驗上已陸續測量到近藤晶體半金屬相[8], 後續的發展目前正在各國實驗室中積極進行, 相信不久的將來, 我們可以看到更多近藤晶體的相圖被確認。

#### 參考文獻

- [1] D. J. Kim, J. Xia and Z. Fisk, *Nature Materials* **13**, 446 (2014).
- [2] M. Dzero, K. Sun, V. Galitski and P. Coleman, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 106408 (2010).
- [3] P. H. Chou, L. J. Zhai, C. H. Chung, C. Y. Mou and T. K. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 177002 (2016).
- [4] K. G. Wilson, *Rev. Mod. Phys.* **47**, 773 (1975).
- [5] H. R. Krishna-murthy, J. W. Wilkins and K. G. Wilson, *Phys. Rev. B* **21**, 1003 (1980).
- [6] R. Bulla, T. A. Costi and T. Pruschke, *Rev. Mod. Phys.* **80**, 395 (2008).
- [7] Yen-Wen Lu, Po-Hao Chou, Chung-Hou Chung and Chung-Yu Mou, *Phys. Rev. B* **99**, 035141 (2019).
- [8] S. Dzsaber, L. Prochaska, A. Sidorenko, G. Eguchi, R. Svagera, M. Waas, A. Prokofiev, Q. Si and S. Paschen, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 246601 (2017).